

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO FLUORIMÉTRICA E ESTUDOS DE
BIO-DISPONIBILIDADE DE Pb(II) EM SISTEMAS
AQUÁTICOS. APLICAÇÃO DO MÉTODO PARA
OUTRAS ESPÉCIES QUÍMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção
do título de Mestre em Química

LEONARDO VILANI DE VARGAS

**Orientadora: Profa. Haidi D. Fiedler
Co-orientador: Prof. Faruk Nome**

Florianópolis

2003

AGRADECIMENTOS

A professora Haidi D. Fiedler meus sinceros agradecimentos, pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, pela transferência de seus conhecimentos, pela dedicação, sensibilidade, amizade, que foram fundamentais para a concretização desta dissertação.

Ao professor Faruk Nome pela co-orientação e colaboração no desenvolvimento deste trabalho através de sua experiência e brilhante inteligência.

Aos demais professores do Departamento de Química que contribuíram para minha formação.

A banca examinadora por sua participação, especialmente professor Ivan Gonçalves.

Aos funcionários Graça e Jadir da secretaria de Pós-Graduação.

Aos colegas de laboratório 203 pela amizade e entusiasmo passado na busca de novas descobertas científicas.

Aos meus irmãos pelo apoio financeiro e moral para continuidade dos meus estudos

Aos meus pais que pelo exemplo de vida.

Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS	V
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Meio aquoso e os micro-elementos metálicos: movimentação na interface água sedimentos	1
I.2. Método analítico baseado na fluorescência	13
II. OBJETIVOS	21
II.1. Objetivos específicos	22
III. PARTE EXPERIMENTAL	23
III.1. Equipamento e aparatos analíticos	23
III.2. Soluções e Reagente	25
III.3. Análise dos Adsorventes	26
III.4. Procedimentos analíticos	27
III.4.1. Determinação da supressão da fluorescência	27
III.4.2. Ensaio de Intra-calibração	28
III.4.2.1. Determinação de Chumbo pelo método de eletrodo íon-seletivo	28
III.4.2.2. Determinação de Cr(VI) pelo método colorimétrico	29
III.4.3. Adsorção de Pb(II) em argilas minerais	29
III.4.4. Dessorção de Pb(II) em alumina	31

IV RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
IV.1. Espectros de Excitação e Emissão	34
IV.2. Incorporação do Naftaleno em Dodecil Sulfato de Sódio. Efeito de NO_3^-	35
IV.3. Concentração Micelar Crítica	37
IV.4. Supressão da fluorescência do Naftaleno	38
IV.5. Supressão da fluorescência do Naftaleno em meio micelar de CtaCl por ânions	47
IV.6. Aplicação do protocolo	48
IV.6.1. Espectros de emissão de Pb(II)	48
IV.6.2. Determinação do limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os elementos Pb(II) e Ni (II)	49
IV.6.3. Estudo de possíveis interferências relacionadas com a matriz dos adsorventes	50
IV.6.4. Ensaios de Intra-calibração	51
IV.6.5. Cinética da adsorção de Pb(II)	51
IV.6.6. Efeito da quantidade de adsorvente	55
IV.6.7. Isotermas de adsorção de Pb(II) em alumina, sílica e caolinita	57
IV.6.8. Adsorção e composição química dos adsorventes	60
IV.6.9. Estudos de dessorção de Pb(II)	62
V. CONCLUSÕES	63
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SDS	Dodecil sulfato de Sódio
CtaCl	N-Cetil N<N<N trimetil cloreto de amônia
nm	nanômetro
F_0	Fluorescência do naftaleno sem o supressor
F	Fluorescência do naftaleno com o supressor
K_{sv}	Constante de Stern-Volmer
cm	centímetro
mg	miligrama
g	grama
mL	mililitros
L	litro
Uv/Vis	Ultravioleta visível
λ	comprimento de onda
K_L	Constante de Langmuir
B_{max}	Capacidade de adsorção máxima
$^{\circ}C$	graus Celsius
%	percentual
θ	fração da superfície ocupada
mS	mili siemens
μS	micro siemens
CMC	concentração micelar critica
N	Numero de agregação
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
Sb_0	Limite de detecção
Abs	Absorvância
K_D	Constante de supressão dinâmica
K_q	Constante bimolecular

τ_0

Tempo de vida da fluorescência na ausência do supressor

[Q]

Concentração do supressor

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama de Jablonski onde estão representados os níveis energéticos de uma molécula diatômica _____	14
Figura 2.	Esquema da metodologia utilizada para o estudo de adsorção de Pb(II) em diferentes adsorventes _____	30
Figura 3.	Esquema da metodologia para estudos de dessorção em componentes típicos sedimentares _____	32
Figura 4.	Espectro de excitação e emissão do naftaleno 10^{-4} mol L ⁻¹ solubilizado em solução aquosa de SDS 0,01 mol L ⁻¹ em HNO ₃ 0,1 % v/v _____	34
Figura 5.	Supressão da fluorescência do Naftaleno por NO ₃ ⁻ em solução aquosa na ausência e presença de SDS 0,01 mol L ⁻¹ _____	35
Figura 6.	Incorporação do Naftaleno 10^{-4} mol L ⁻¹ no interior hidrofóbico da solução aquosa micelar de SDS em HNO ₃ 0,1 % v/v _____	36
Figura 7.	Determinação da concentração micelar crítica do SDS em solução aquosa por condutividade _____	37
Figura 8.	Condutividade específica em função da [SDS] na presença de Pb(II) $2,42 \times 10^{-4}$ e ausência de Pb(II) em solução ácida de HNO ₃ 0,1 % v/v _____	38
Figura 9.	Representação gráfica da supressão da fluorescência do Naftaleno por Ni(II) em SDS _____	39
Figura 10.	Representação gráfica da supressão da fluorescência do Naftaleno por Pb(II) em SDS _____	40
Figura 11.	Representação gráfica da supressão da fluorescência do Naftaleno por Cu(II) em SDS _____	41
Figura 12.	Representação gráfica da supressão da fluorescência do Naftaleno por Cr(III) em diversas concentrações de SDS _____	42
Figura 13.	Representação gráfica da supressão da fluorescência do Naftaleno por Fe(III) em SDS _____	43
Figura 14.	Fluorescência do Naftaleno em SDS 0,01 mol L ⁻¹ na presença de diferentes concentrações de Cd(II) e Zn(II) _____	44

Figura 15. Constantes de Stern-Volmer para supressão de fluorescência do naftaleno por Cu(II), Pb(II), Cr(III), Ni(II) em diferentes [SDS]	46
Figura 16. Supressão da fluorescência do Naftaleno por ânions em meio micelar aquoso de CtaCl 0,003 mol L ⁻¹	47
Figura 17. Espectro de emissão da fluorescência de uma solução 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de Naftaleno solubilizado em SDS contendo diferentes concentrações de Pb(II)	48
Figura 18. Fluorescência de uma amostra contendo 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de Naftaleno em uma solução aquosa 0,01 mol L ⁻¹ de SDS na presença de diferentes massas de alumina e sílica gel	50
Figura 19. Cinética de adsorção de Pb(II) em alumina, utilizando 0,5g de alumina em 50 mL de solução de Pb(II)	52
Figura 20. Cinética de adsorção de Pb(II) em sílica, utilizando 0,5 g de sílica em 50 mL de solução de Pb(II)	53
Figura 21. Cinética de adsorção de Pb(II) em caolinita utilizando 0,5 g de caolinita em 50 mL de solução de Pb(II)	54
Figura 22. Efeito da quantidade de alumina na remoção de Pb(II) de uma solução de 50 mL contendo 3,86 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de Pb(II)	55
Figura 23. Efeito da quantidade de sílica gel na remoção de Pb(II) de uma solução de 50 mL contendo 3,86 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de Pb(II)	56
Figura 24. Efeito da quantidade de caolinita na remoção de Pb(II) de uma solução de 50 mL contendo 3,86 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ de Pb(II)	56
Figura 25. Representação gráfica do Pb(II) ligado em função do Pb(II) livre, para dados de adsorção obtidos com 0,5 g de alumina e 50 mL de solução com conteúdos de Pb(II) total na faixa entre 0 e 2,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	57
Figura 26. Representação gráfica do Pb(II) ligado em função do Pb(II) livre, para dados de adsorção obtidos com 0,5 g de sílica e 50 mL de solução com conteúdos de Pb(II) total na faixa entre 0 e 2,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	58
Figura 27. Representação gráfica do Pb(II) ligado em função do Pb(II) livre, para dados de adsorção obtidos com 0,5 g de caolinita e 50 mL de solução com conteúdos de Pb(II) total na faixa entre 0 e 2,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	59

Figura 28. Dessorção de Pb(II) em alumina, utilizando uma massa de 1,0 g de alumina em 50 ml de solução de citrato_____62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Concentração final de Pb(II) mol L ⁻¹ na cubeta, para leitura da supressão da fluorescência do naftaleno em meio micelar de SDS_____	28
Tabela 2.	Constantes de Stern-Volmer mol.L ⁻¹ em diferentes concentrações de SDS_____	45
Tabela 3.	Ensaio de intra-calibração para uma amostra conhecida usando técnicas como eletrodo seletivo, UV/Vis e fluorimetria em meio micelar_____	51
Tabela 4.	Parâmetros das isotermas de Langmuir calculados para a remoção de Pb(II) da solução com alumina, sílica e caolinita_____	60
Tabela 5.	Composição química da alumina, sílica gel e caolinita no presente estudo_____	61

RESUMO

A supressão da fluorescência do naftaleno por íons NO_3^- , em soluções aquosas, é inibida por micelas de dodecil sulfato de sódio (SDS). O efeito do SDS permite determinar a agregação do surfactante, já que a emissão da fluorescência do naftaleno aumenta consideravelmente após atingir a concentração micelar crítica do SDS ($\text{cmc} = 0,0043 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de HNO_3 .

A supressão da fluorescência do naftaleno pelo Pb(II) , Ni(II) , Fe(III) , Cu(II) e Cr(III) mostra que é possível analisar metais, em soluções de composição conhecida, utilizando a espectroscopia de fluorescência em soluções micelares. Observa-se uma dependência linear da supressão de fluorescência em relação ao metal, de acordo com a equação de Stern-Volmer. Os valores das constantes de Stern-Volmer, obtidos com uma $[\text{SDS}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, para Fe(III) , Cr(III) , Cu(II) , Ni(II) e Pb(II) foram de $1,99 \times 10^4$, $2,93 \times 10^4$, $7,52 \times 10^3$, $1,73 \times 10^3$ e $4,72 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A supressão de fluorescência depende inversamente da $[\text{SDS}]$ e o método mostra a seguinte ordem de sensibilidade: $\text{Fe(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Ni(II)}$.

De forma semelhante é possível determinar ânions em micelas do detergente catiônico cloreto de cetiltrimetil amônio (CtaCl) e a ordem de sensibilidade do método para os ânions estudados foi cromato $>$ iodeto $>$ brometo.

Os resultados de adsorção máxima mostram que os sítios de alumina são adsorventes mais efetivos que os sítios de sílica para Pb(II) , tanto em termos de constante de ligação quanto em termos de número de sítios disponíveis. Os resultados de cinética de dessorção para o mesmo metal mostram que na presença de ligantes orgânicos, no presente caso modelados utilizando citrato, há um efeito significativo em termos da concentração de Pb(II) extraído da superfície da alumina, aumentando significativamente a possível bio-disponibilidade do Pb(II) em amostras ambientais.

ABSTRACT

The suppression of fluorescence of naphthalene by NO_3^- ions, in aqueous solution is inhibited by micelles of sodium dodecyl sulfate (SDS). The effect of SDS allows to determine the aggregation of the surfactant, since the emission of fluorescence of naphthalene increases considerably after reaching the critical micelle concentration of the SDS ($\text{cmc} = 0.0043 \text{ mol L}^{-1}$), in the presence of HNO_3 .

The suppression of fluorescence of naphthalene by Pb(II) , Ni(II) , Fe(III) , Cu(II) and Cr(III) show that it is possible to analyze metals, in solutions of known composition, using fluorescence spectroscopy in micellar solutions. A linear dependence of the suppression of fluorescence in relation to the metal is observed, in accordance with the equation of Stern-Volmer. The values of the Stern-Volmer constants, gotten with $[\text{SDS}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, for Fe(III) , Cr(III) , Cu(II) , Ni(II) and Pb(II) were 19961, 2933, 7523, 1732 and 4726 mol L^{-1} , respectively. The fluorescence suppression depends inversely on $[\text{SDS}]$ and the method shows the following order of sensitivity: $\text{Fe(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Ni(II)}$.

Similarly, it is possible to determine anions in micelles of the cationic detergent cetiltrimetil ammonium chloride (CtaCl) and the order of sensitivity of the method for anions studied was chromate > iodide > bromide. The results of maximum adsorption show that the aluminum oxide sites are more effective adsorbents than the silica sites for Pb(II) . This increase in binding was observed both in terms of binding constant and number of sites. The results obtained in the kinetics of desorption, for the same metal, show that the presence of organic ligands, which were modeled using citrate, have a significant effect in terms of the concentration of extracted Pb(II) from the surface of aluminum oxide, increasing significantly the possible bioavailability of the Pb(II) in ambiental samples.

I. Introdução

No presente trabalho estuda-se a possibilidade do emprego do meio micelar para a quantificação dos metais Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} e ânion I^- , em meio aquoso por espectrofluorometria. No caso específico do Pb^{2+} , foi realizado o estudo de adsorção e dessorção em soluções aquosas contendo argilas, como por exemplo, caolinita. Cabe salientar que, os níveis de concentrações utilizados não possuem relevância ambiental, no entanto, os conhecimentos envolvidos neste tipo de estudo são fundamentais para adquirir: i) a compreensão prática dos princípios prioritários para postular a fundamentação teórica referente ao potencial de bio-disponibilidade destes metais e; ii) os conhecimentos necessários para desenhar os experimentos relacionados à otimização, referentes a este metal, do modelo de distribuição de metais em sedimentos de águas naturais proposto pelo grupo de trabalho.

Inicialmente apresenta-se uma revisão bibliográfica relacionada com ambos temas envolvidos neste estudo, isto é, apresenta-se os principais aspectos relacionados com a movimentação das espécies metálicas, principalmente àqueles relacionados ao movimento em um perfil vertical de uma coluna d'água e, também em relação a técnica analítica aplicada para a determinação fluorimétrica das espécies de micro-elementos de interesse.

I.1. Meio aquoso e os micro-elementos metálicos: movimentação na interface água-sedimentos

A bio-disponibilidade de micro-nutrientes e micro-elementos tóxicos, como por exemplo o caso dos elementos metálicos, para os organismos vivos que vivem no meio hídrico, dependerá da interação destes elementos com: i) as partículas de óxidos e oxi-hidróxidos; ii) as argilas minerais em tamanho coloidal (diâmetro inserido em uma faixa de 1 nm à 0,45 μm) e, iii) o material orgânico, sendo que todas estas interações estarão em constante movimento de acordo com as características intrínsecas do meio físico-químico em que encontram. Assim, a seguir se apresentará uma visão geral do meio aquoso, com o objetivo de

apresentar como estes movimentos, dentro de um perfil vertical da coluna d'água, em relação as diferentes mudanças de associações que elementos metálicos podem fazer tanto quando presentes na forma dissolvida, como quando presentes nas partículas em suspensão e sedimentos.

Cabe informar que, quando o interesse é avaliar o potencial tóxico de um determinada substância perigosa para a saúde humana ou para o meio ambiente, uma das primeiras informações necessárias é avaliar como e quando esta substância, que no presente caso seriam as espécies metálicas estariam bio-disponíveis. Entende-se que risco de um determinado metal dependerá de dois fatores: perigo intrínseco, que estará relacionado com a forma com que se encontra presente no meio natural e as possibilidades de transformações das mesmas, que poderão sofrer com as mudanças naturais, somado ao grau (no tempo) de exposição do mesmo (Fiedler et al., 2004).

$$\text{RISCO} = \text{PERIGO INTRÍNSECO} \times \text{EXPOSIÇÃO}$$

Portanto, para poder compreender o perigo da presença de um determinado elemento metálico no meio natural, antes de tudo, deve-se obter uma visão geral do meio (ou compartimento ambiental em estudo) em que ele estará sendo avaliado. No presente estudo, como o meio é o hídrico, a seguir trata-se de apresentar uma visão geral do mesmo.

A composição natural das águas depende, principalmente, de quatro fatores: i) da presença de matéria orgânica dissolvida ou em suspensão; ii) da concentração de oxigênio dissolvido; iii) da concentração de CO_2 e; iv) dos processos químicos que ocorrem durante a circulação da água, que podem ser de três tipos: a) oxidação-redução; b) ácido-base e; c) complexação. De fato, o processo de dissolução das rochas e de partículas que compõem os solos acontece por dois tipos diferentes de reações ácido-base (Manahan, 1994). Um deles se refere aos processos de dissolução total do mineral, resultando em compostos solúveis. Este é o caso, por exemplo, da dissolução da *calcita* (CaCO_3), do *quartzo* (SiO_2), ou da *gibbsita* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). E, outro é o caso em que o mineral se transforma em outro mineral secundário, amorfo, também insolúvel, liberando ao mesmo tempo, outras espécies químicas que permanecem dissolvidas. Por exemplo, a combinação de *calcita* e a *albita* que é um mineral alumino-silicato ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), pode transformar-se em caulinita [$1/2 \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], que por sua vez pode transformar-se em *montmorillonita*

$[\text{Ca}_{0,165}\text{Si}_4(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Outro exemplo é o caso da *dolomita* $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, que se transforma em *calcita* (Stumm & Morgan, 1995; McBride, 1994).

Estes processos de dissolução e transformação ocorrem porque muitos constituintes das camadas basálticas terrestres são termodinamicamente instáveis em presença da água. No entanto, em muitos casos estes processos ocorrem muito lentamente e somente são acelerados devido aos processos físicos de erosão do mineral triturado e, portanto, se transformará em material presente no meio aquoso com maior superfície específica (Manahan, 1994).

Com relação aos processos de oxidação-redução, somente alguns elementos estão realmente implicados, por exemplo: C, N, O, S, Fe e Mn. Estes processos são geralmente lentos, acelerando-se por intervenção de certos microorganismos (Manahan, 1994, Stumm & Morgan, 1995; Howard, 1998). A natureza dos processos depende da presença ou não de oxigênio dissolvido, que é o principal agente oxidante das águas naturais. Em um meio redutor (na ausência de oxigênio), que pode ser o caso de um ambiente que naturalmente, ou devido à poluição, se apresenta com excesso de matéria orgânica, ocorrendo desnitrificação, fermentação e formação de metano no sistema. Cabe salientar, que nestes meios anóxicos, podem atuar outros agentes oxidantes, como os óxidos de ferro e manganês. Nestes casos, a matéria orgânica se adsorve primeiro sob as partículas dos óxidos, que permanecem em suspensão e depois reagem com o que estiver presente no meio aquático (Manahan, 1994). Se nas águas existir oxigênio, ocorrem processos típicos de oxidação, como por exemplo, a degradação oxidativa da matéria orgânica, e a formação de sulfatos (quando presente HS^-) e nitratos (quando presente NH_4^+), e quando existem Fe^{2+} e Mn^{2+} , se transformam em FeO_2H e MnO_2 .

Estes processos podem ocorrer em um mesmo sistema aquático e, em geral, se apresentam na forma de duas zonas quimicamente diferenciadas: uma região anaeróbica, situada na zona profunda (níveis baixos de oxigênio dissolvido) e, outra superficial que troca oxigênio e CO_2 com a atmosfera, formando um meio oxidante. Na zona superior ocorrem reações de oxidação simultaneamente com processos fotossintéticos que liberam oxigênio. Este tipo de estratificação é mais comum de ser observada em lagos e lagoas, podendo ser observadas facilmente em águas marinhas em zonas profundas.

Assim, em sistemas aquáticos, principalmente nas zonas profundas (mais de 5 m), os processos que ocorrem são de redução, devido às condições ambientais anaeróbicas. Nestas zonas, ocorrem trocas de matéria com os sedimentos. Durante a maior parte do ano, em regiões com significativas profundidades (onde existem grandes diferenças de exposição solar) as águas ficam separadas e, acontece um fenômeno de estratificação térmica. Assim, esta camada intermediária age como uma barreira física que permite que a composição das duas zonas seja diferente. Se estas águas estiverem com baixo conteúdo de oxigênio dissolvido, é importante informar que esta diminuição ainda será mais favorecida pelo crescimento de organismos anaeróbicos, tais como bactérias metanogênicas e redutoras de sulfato.

Cabe informar que este mesmo efeito, de diminuição de oxigênio dissolvido e surgimento de uma zona anaeróbica, também pode ocorrer em águas marinhas costeiras, com baixa profundidade (cerca de 2-3 m). Um exemplo, é o caso de sistemas onde existe atividades de cultivos de moluscos (por exemplo, ostras) onde, em casos agravados pela pouca presença de correntes, pode acontecer um colapso do ecossistema costeiro, podendo ocorrer diminuição dos nutrientes naturais com a mortandade das próprias ostras cultivadas (Peterson 2001 et al.)

De fato, durante o período de estratificação (acentuados no verão e inverno), nas águas profundas ocorrerá um aumento muito acentuado de nutrientes, devido a decomposição do material residual que se deposita no fundo. Durante o outono e a primavera, esta estratificação começa a se desestabilizar, causando um aumento de densidade das águas que estão menos densas (na superfície, no inverno, estarão as mais frias) e, assim acontecendo o desaparecimento da estratificação térmica. Os compostos químicos nas águas se misturam e, os corpos d'águas começam a se tornarem mais uniformes, provocando a liberação de nutrientes proveniente das camadas profundas para as camadas superficiais (que no inverno) que estavam deficitárias de nutrientes, induzindo a um aumento da atividade biológica. A fertilização da coluna superior d'água resulta em significativo crescimento de micro-algas (chamado de florescimento de fitoplanton). Como resultado da mistura das águas, que pode ser visualizado naturalmente, ocorre o surgimento de micro-algas, tanto na primavera quanto no outono (Manahan, 1994).

Ainda, outros processos importantes em águas naturais são as reações de complexação. Estas reações, em geral, permitem que íons metálicos como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc., que formam ligações químicas aceitando elétrons de ligantes típicos como carboxilatos, fenolatos, aminas aromáticas e alifáticas e fosfatos. Um dos agentes complexantes naturais presentes nas águas são os ácidos húmicos, os quais contêm vários grupos ligantes em suas moléculas. Também os íons cloretos participam nestes processos de complexação com íons de metais de transição (Manahan, 1994; Howard, 1998).

Outro fato que deve ser destacado é o papel das argilas nas águas naturais, já que estas constituem a mais importante classe dos minerais comuns que ocorrem na matéria coloidal das águas, tanto continentais como marinhas (Stumm, 1987; Manahan, 1994, Stumm & Morgan, 1995; Howard, 1998). As argilas são compostas, principalmente, por óxidos de alumínio e silício hidratados e por minerais secundários, os quais são formados por intemperismo e outros processos que atuam nas rochas primárias que compõem as camadas basálticas de cada região do planeta. Ferro e manganês estão quase sempre associados com as argilas minerais.

O íntimo contato de rochas e minerais com a água é o maior fator da erosão e dispersão de material sólido, tanto nos lagos, como nos rios e também em sedimentos marinhos costeiros de fundo como os sedimentos em suspensão. O aumento da área superficial, já mencionado anteriormente, resultante da quebra das partículas em partículas ainda menores pode aumentar a velocidade de dissolução e no surgimento de novas superfícies expostas para o ataque. Este ataque não somente liberará material para dentro da água, mas pode também mudar radicalmente a natureza das rochas e minerais. Existem dois principais mecanismos, por hidrólise e por oxidação, chamados de intemperismos químicos, os quais são responsáveis por estes efeitos.

Materiais argilosos tais como, a caolinita e montmorillonita são abundantes em sistemas sólidos naturais e, podem ser encontrados tanto em tamanhos muito pequenos, como colóides suspensos na água ou em um tamanho de partículas suspensas ($>0,45 \mu m$) que irão, com o tempo sofrer precipitação química e formarem parte dos sedimentos no meio aquoso. Desta forma, o estudo da interação de espécies químicas de elementos metálicos como solutos e as argilas minerais como adsorventes é um momento imprescindível no processo de

compreensão para avaliação do potencial de risco em relação aos possíveis destinos destes elementos (sendo que alguns deles, podem sair da faixa de concentração, considerados como nutrientes e passarem a ser considerados em níveis de concentração que são ditos como tóxicos) no meio hídrico.

Estudos de adsorção das espécies metálicas e os adsorventes argilosos são importantes tanto para ao que se refere aos sedimentos de fundo, quanto às espécies coloidais argilosas que estarão em suspensão no meio hídrico. Estas espécies coloidais inorgânicas, muitas vezes, são mais importantes que as espécies coloidais orgânicas que se encontram no meio aquático, principalmente ao que se refere à questão de associação de espécies metálicas a espécies coloidais no meio marinho (Manahan, 1994; Stumm & Morgan, 1996). Ambos, compostos coloidais com origem orgânica ou inorgânica possuem um papel importante em química aquática, principalmente quando tratar-se da questão de transporte com o movimento dos corpos d'água. Cabe informar que, estas partículas não são visíveis a olho nu e um "sol" coloidal (o equivalente coloidal de uma solução) aparece aparentemente homogêneo. As partículas coloidais são carregadas e, portanto, se movem dentro de um campo elétrico. Esta carga primariamente pode ser positiva ou negativa e podem mudar com o pH da solução. Em soluções aquosas, contudo, podem não ocorrer a mudança da carga primária e esta deverá ser equilibrada pela associação de cargas opostas ao redor das partículas, ocorrendo uma dupla camada, na interface entre o sólido e a água. Os "sols" de colóides são, algumas vezes, particularmente sistemas estáveis. Porém, quando existir a formação de agregados (pequenas partículas de colóides que se unem por forças atrativas) estes podem precipitarem como partículas maiores (método muito comum aplicado no tratamento de efluentes) (Manahan, 1994; Stumm & Morgan, 1996).

Com relação aos sedimentos de fundo aquático, tanto de águas continentais quanto marinhas, uma das principais características é a capacidade de trocar cátions com o meio aquático em que está inserido. Sendo os sedimentos importantes depósitos de matéria orgânica e inorgânica para a biota do sistema. Em geral, em química do meio aquático, considera-se correto estudar sedimentos de fundo como um sólido úmido (Stumm, 1987; Manahan, 1994, Stumm & Morgan, 1995; Howard, 1998). No entanto, deve-se lembrar que, em condições naturais, os solos estarão em contato com a atmosfera e são

aeróbicos, e em geral, em ambientes naturais os sedimentos de fundo estarão em condições anaeróbicas e, assim sujeitos a condições redutoras. Ainda, os sedimentos de fundo estão sujeitos a um contínuo lixiviamento e os solos não e, o nível de matéria orgânica nos sedimentos, em geral, é mais alto que nos solos (McBride, 1994; Quevauviller *et al.*, 1995).

A capacidade de troca catiônica (CEC = cation-exchange capacity) significa a capacidade de um sólido, tal como um sedimento, sorver cátions. De fato, nos sólidos destaca-se a habilidade de remover íons da água por reações de sorção. Sorção é definida amplamente em estudos de química do meio natural (McBride, 1994; Stumm & Morgan, 1995) como a transferência de íons da fase em solução para a fase sólida. Os elementos presentes em solução na forma de cátions são retidos nos sólidos por troca catiônica nas argilas e húmus. No entanto, há reações de sorção mais seletivas e menos reversíveis, como a complexação com grupos funcionais orgânicos, e ligações em minerais com carga variável (por exemplo, óxidos) podem também reter e imobilizar cátions metálicos. Elementos na forma de ânions em solução são retidos em sólidos, primeiramente, por processos com ligações seletivas (quimiosorção) em superfícies de minerais com carga variável e na superfície de partículas com camadas de silicatos. Esta adsorção de cátions e ânions é chamada de “adsorção específica” para poder diferenciá-la do processo de troca iônica.

Também a precipitação química pode participar da remoção de íons da água. Portanto, os principais mecanismos pelos quais os íons são fixados na matéria em suspensão e nos sedimentos são sorção, adsorção específica e precipitação, sendo que estes dois últimos processos são inerentemente menos reversíveis que a troca iônica.

Para estabelecer a possibilidade de um determinado elemento metálico que está associado a uma das frações sedimentárias, vir a se desligar, ficando em sua forma livre e, classificada como uma das mais bio-disponíveis, necessita-se conhecer o tipo de força com que estas espécies estarão ligadas as frações e, ao mesmo tempo em que fração, isto é, fração fracamente ligada (intercambiável), ou carbonática, ou de óxidos de ferro e manganês, ou fração de matéria orgânica e sulfetos, ou na matriz da rede cristalina.

Nos sedimentos, em geral, os compostos metálicos se apresentam sob diferentes formas estáveis ou não, de acordo com as condições do meio, que

podem ser redutoras ou oxidantes. Sob condições redutoras elementos como Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} estarão em grande parte, muito provavelmente, sob a forma de sulfetos. Em condições oxidantes estarão presentes na forma de carbonatos ou oxi-ânions hidratados ou não e, muito deles estarão agregados em compostos como, p. ex. ZnSiO_3 (Manahan, 1994; Fiedler, 1995).

Um sedimento, em geral, está formado por fases sólidas de elementos majoritários: metais (p.ex., Fe, Mn, Al, Ca) e não metais (C, S, P) e metais em níveis menores ou traços (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni, etc) precipitados como fases sólidas, tais como: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnSiO_4 , que podem estar presentes em altas concentrações, devido a processos diagenéticos ou por contaminação, já que possuem tendência a co-precipitar e adsorver-se no material particulado que sedimenta. Este material particulado em águas naturais está composto, predominantemente por detritos orgânicos, material coloidal, células vivas (bactérias e algas) e sólidos inorgânicos tais como óxidos metálicos e hidróxidos, carbonatos e argilas (Fiedler, 1995).

Quando se estuda sedimentos, as espécies metálicas são definidas, em geral operacionalmente, de acordo com esquemas de especiação que utilizam extrações sequenciais (Tessier *et al.*, 1979; Salomons & Förstner, 1984; Ure, 1990; Tessier & Turner, 1995). Estes esquemas separam as espécies químicas, ou grupos de espécies, de acordo, principalmente com o tamanho, carga iônica, polaridade, estado de oxidação e propriedades redox. Desta forma, extraindo uma forma de associação do metal com o sedimento, que pode ser modificada quando ocorre mudanças físico-químicas e/ou químicas significativas no meio com relação, a por exemplo: pH, potencial redox, etc.

Dentro do contexto de extrações sequenciais, um grupo de pesquisadores com experiência neste tema propôs um protocolo de extrações sequenciais para ser possível a criação de um material de referência certificado, específico para este tipo de estudo (Quevauviller *et al.*, 1994; Fiedler *et al.*, 1994). Com base nestes resultados, foi estabelecido um modelo semi-empírico com o objetivo de prever o potencial de risco de um determinado metal no meio aquoso (Nome *et al.*, 2001). Cabe informar que o modelo utilizado ainda está sendo otimização pelo grupo e tem por base o fracionamento de diferentes componentes principais de um sedimento de fundo.

O processo de otimização deste modelo teve início através do estudo de diferentes elementos metálicos: Cr (VI), Cr(III) e Cd(II), em relação com a fase das argilas mais comuns em sedimentos, como caulinita e montmorillonita, e algumas das frações proritárias das mesmas como, sílica e alumina, onde os resultados estão descritos detalhadamente em trabalhos anteriores do grupo (Fritzen, 2002; Fiedler et al., 2003).

A maioria das argilas minerais em suspensão têm dimensões menores do que 1-2 μm . A montmorillonita, p.ex. tem um diâmetro médio (de prato) de 0,002 – 0,2 μm e uma espessura (de prato) média de 2 – 20 μm . Muitas fases sólidas possuem “energia superficial específica” da ordem de milhões de ergs/m^2 e, portanto, para substâncias que possuem áreas superficiais da ordem de algumas centenas de m^2/g , a energia superficial total será da ordem de 10^9 ergs/g (Stumm & Morgan, 1970; Schukin *et al.* 1988).

A grande maioria dos processos observados em superfícies sólidas, formadas por óxidos de minerais, ocorre devido ao fato de que as mesmas adquirem uma carga elétrica superficial quando postos em contato com meio aquoso. Existem três caminhos principais pelos quais a carga superficial pode ser originada:

1. A carga pode ser originada por reações químicas na superfície, já que muitas superfícies de sólidos contêm grupos funcionais ionizáveis: - OH; - COOH, - OPO_3H_2 . A carga das partículas dependem do grau de ionização (transferência de prótons) e conseqüentemente do pH do meio;
2. A carga superficial pode ser causada por imperfeições latentes na superfície de sólidos e por “reposição isomorfa” dentro da imperfeição;
3. Carga de superfície pode ser estabelecida por “adsorção iônica”. De fato, é possível atrair seletivamente cátions ou ânions dependendo do pH e do ponto isoelétrico do sólido em questão, o qual é definido como o pH no qual a carga total é nula, pH_{PZC} .

As superfícies em contato com um meio aquoso apresentam-se mais freqüentemente com carga negativa. Os cátions por serem mais hidratados encontram-se no meio aquoso, os ânions apresentam uma maior tendência em se absorverem na superfície. Ainda, é necessário considerar a capacidade intrínseca que as diferentes superfícies possuem. Por exemplo, a capacidade de troca de

íons além de estar relacionado com a natureza da superfície, depende da área superficial.

A química na interface sólido – líquido é muito importante no estudo da química ambiental (Rabockai, 1979), principalmente quando se pretende utilizar o conhecimento da distribuição de diferentes formas de metais no meio aquático para prever a movimentação, quer seja no sentido de remoção ou de disponibilidade dos mesmos. Metais em soluções verdadeiras podem encontrar-se nas formas inorgânica ou orgânica, na qualidade de íons livres, íons complexados, íons quelados, bases conjugadas, e outros. Quando não estão presentes na forma dissolvida, podem encontrar-se na qualidade de materiais de formas particuladas, como por exemplo, colóides das mais diversas composições que incluem óxidos e anidridos. Também, podem estar na forma de precipitados e/ou adsorvidos em diferentes superfícies sólidas. Neste sentido, a adsorção (física e/ou química) é considerada o principal mecanismo de associação de metais com os sólidos em suspensão no meio aquático, principalmente quando o objetivo é avaliar a eficiência do método utilizado empregando modelos de sedimentação-difusão (Choy & Reible, 1999).

A importância do estudo de adsorção e dessorção em argilas minerais, deve-se ao fato de que as informações obtidas são fundamentais para a idealização de modelo de distribuição de metais, em relação ao tipo de associação realizada na interface solução-sólido. Por exemplo, é muito importante conhecer a mais provável força ou tipo de adsorção (física ou química) dos elementos metálicos quando adsorvidos em caolinita e/ou montmorillonita, sendo que esta informação deve ser agregada ao fato de que a caolinita é formada por uma camada tetraédrica de sílica ligada a uma camada octaédrica de alumina e a montmorillonita é formada por uma camada octaédrica de alumina entre duas camadas tetraédricas de sílica (Mason, 1971; Angove *et al.* 1997).

Ainda, cabe salientar, que os diferentes fenômenos físico-químicos envolvidos neste tipo de estudo que são característicos da química de colóides e superfícies, constituem a base de muitos processos geológicos que permitem racionalizar, por exemplo, a formação de sedimentos no meio aquático. Portanto, os conhecimentos adquiridos no presente estudo serão utilizados na otimização de modelos de distribuição e/ou associação de metais em diferentes tipos de amostras ambientais (Solari *et al.* , 1989; Nome *et al.*, 2001).

Com relação, especificamente ao modelo o qual este estudo se relaciona, deve-se informar que os sedimentos foram submetidos a um procedimento que divide a amostra em quatro frações diferentes (Quevauviller *et al.*, 1994; Fiedler *et al.*, 1994; Fiedler, 1995). Estas quatro frações resultantes do procedimento de extrações seqüenciais, possuem diferentes quantidades de metais devido as diferentes afinidades do metal com cada uma das fases presentes. Assim, para um dado metal Me, a descrição quantitativa da divisão entre as diferentes fases operacionalmente separadas, pode ser definida usando a equação de massa descrita abaixo:

$$Me_{total} = Me^1 + Me^2 + Me^3 + Me^4 \quad (5)$$

onde Me_{total} representa a quantidade total de metal presente no sedimento e Me^1 , Me^2 , Me^3 e Me^4 as concentrações de metal em cada uma das frações definidas na extração seqüencial, sendo que a distribuição de metais entre as diferentes fases de uma matriz sedimentária é dada pela isoterma de Langmuir:

$$Y = B_{max} [Me] / (K_1 + [Me]) \quad (6)$$

onde:

Y = quantidade de metal adsorvido na superfície do sólido expresso em mg de metal por kg de material sólido;

B_{max} = máxima quantidade de metal que pode ser adsorvida na superfície do sólido, expresso em mg de metal por kg de material sólido

Me = concentração do metal em equilíbrio com a fase fluida;

K_1 = constante de equilíbrio de adsorção, que é uma medida da afinidade do metal pela superfície de uma determinada fase (Benjamin & Leckie, 1980; Takamoto *et al.* 2001).

Este modelo assume que a energia livre de adsorção é constante e prevê a adsorção em monocamada para superfícies contendo número finito de sítios de adsorção, assumindo que as moléculas do soluto somente interagem com sítios de adsorção. O significado destas suposições é que o máximo de adsorção ocorre para uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente (Adamson, 1990). Para baixas concentrações a superfície coberta é proporcional a concentração do metal, e para o caso de altas concentrações a superfície coberta tende a um valor máximo que corresponde a superfície máxima coberta com uma monocamada, e considera a constante K_1 como uma medida do enlace do metal na superfície (Benjamin & Leckie, 1980).

Para concentrações em níveis traço do metal ou para baixos valores de K_1 a isoterma torna-se uma relação linear, um resultado que concorda com estudos descritos por Nelson e colaboradores (1998), os quais mostram que as isotermas de adsorção de vários metais em sedimentos do lago Nakuru são lineares até concentrações na ordem de 60-80 microgramas por litro. Nestas condições, é fácil demonstrar que a relação entre dois valores de concentrações em duas fases do sedimento equivale à relação das constantes de Langmuir para as mesmas fases do sedimento (Fiedler *et al.* 1994, Nome *et al.* 2001). Este é um resultado que não deve ser considerado inesperado, já que as concentrações na forma dissolvida de uma variedade de íons metálicos, especialmente metais em nível de concentração de traços, obviamente, são muito baixas (Salomons & Förstner, 1984; Nelson *et al.* 1998).

Além do modelo de Langmuir, outros modelos competitivos de adsorção, como por exemplo, os cinco casos diferentes de isotermas BET (Brunauer, Emmet e Teller); isoterma de Tempkin; isoterma de Freundlich; isoterma baseada na Teoria do Potencial de Polanyi ou Polarização de Bôer (Harrison & Mora, 1996; Serkiz *et al.*, 2000) podem ser utilizados. O modelo de Langmuir aplica-se amplamente por sua simplicidade e porque oferece uma boa descrição do comportamento experimental em algumas situações (Altin *et al.*, 1997; Harvey *et al.*, 2002).

Como para o estudo dos processos de adsorção-dessorção de metais em diferentes argilas minerais que fazem parte da matriz sedimentária necessita-se obter métodos quantitativos que possibilitem a determinação dos metais de interesse. Sabendo-se que o Pb(II), Ni(II) e Zn(II) como muitos outros metais pesados e de transição atuam de forma eficiente apagando a fluorescência de moléculas orgânicas via aumento do acoplamento spin-órbita, ou mecanismos de transferência de energia e/ou de elétrons (Escabi-Perez *et al.*, 1977) o presente trabalho pretende-se estabelecer a possibilidade de analisar alguns metais, em soluções de composição conhecida, utilizando a metodologia de fluorescência em soluções micelares, onde há uma série de vantagens relacionadas a natureza do meio micelar, que através dos processos de solubilização preferencial, compartimentalização de reagentes, possibilita o aumento de fluorescência, bem como aumento ou inibição de reações químicas (Bunton *et al.*, 1991). Para poder desenvolver especificamente estes aspectos, a seguir apresenta-se uma revisão bibliográfica referente a esta técnica propriamente dita.

I.2. Método analítico baseado na fluorescência

O método fluorimétrico está estreitamente relacionado com a espectrofotometria de absorção molecular. Depois das moléculas terem absorvido energia radiante e de terem sido excitadas para um estado eletrônico superior, têm de perder o excesso de energia para regressarem ao estado eletrônico fundamental. A fluorescência consiste na emissão imediata de luz (tempo da ordem de 10^{-8} segundos) por uma molécula que tenha absorvido radiações, por oposição à fosforescência, que consiste na liberação retardada da energia absorvida. Também, existe uma distinção teórica entre os dois fenómenos: a fluorescência resulta de uma transição singlete-singlete, ao passo que é uma transição triplete-singlete que determina a fosforescência (Willard et al., 1974).

Sabendo-se que os estados eletrônicos da maior parte das moléculas orgânicas podem ser agrupados em dois tipos principais: os estados singlete e triplete e que, no estado singlete todos os elétrons da molécula tem os spins emparelhados, enquanto, no estado triplete, ocorre um conjunto de spins eletrônicos não emparelhados a absorção e emissão de luz pode ser bem ilustrada pelo diagrama de níveis de energia sugerido por Jablonski (Figura 1). Nesta figura está representado o diagrama esquemático dos níveis energéticos de uma molécula diatômica. Nas abcissas, representa-se a distância internuclear dos dois átomos e, nas ordenadas a energia potencial. No entanto, para uma molécula mais complexa, a energia potencial deve ser representada por uma superfície em um espaço polidimensional. Então, obtêm-se a representação bidimensional por uma secção transversal conveniente de uma superfície.

Na **Figura 1** estão representados: o estado fundamental, o primeiro e segundo níveis de energia por S_0 , S_1 e S_2 , respectivamente. A absorção de energia radiante apropriada, por uma molécula, transporta esta última, de determinado nível vibracional do estado fundamental, para um dos níveis vibracionais de um dos estados eletrônicos excitados, geralmente o primeiro estado excitado singlete, S_1 . Para cada um destes níveis de energia,

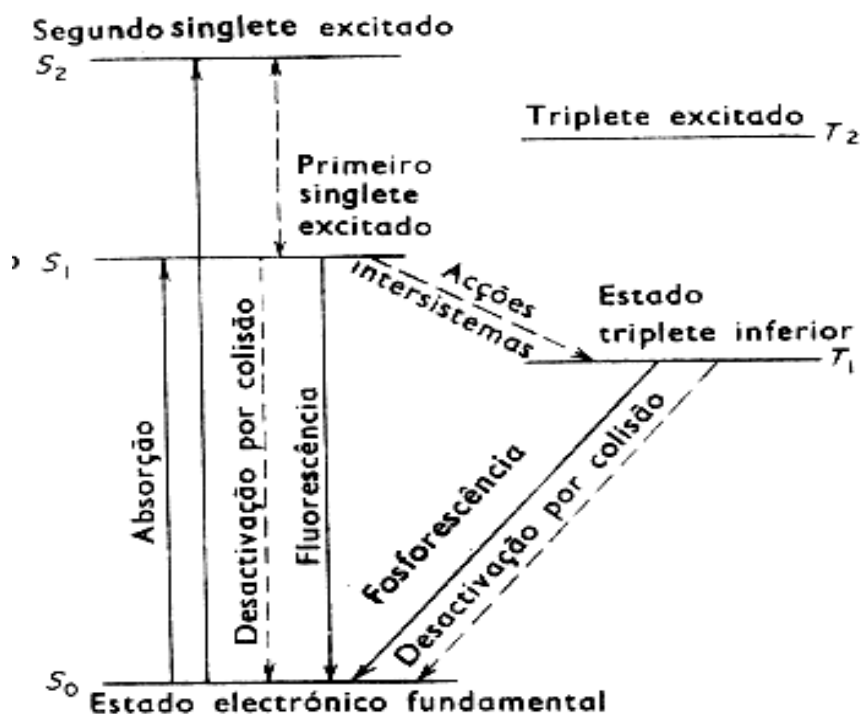


Figura1. Diagrama de Jablonski onde estão representados os níveis energéticos de uma molécula diatômica (de acordo com Willard, et al. 1974 e Lakowicz, 1983).

podem existir diversos números de níveis de energia vibracional, descritos por 0, 1, 2, etc. Cada absorção ocorre em um espaço de tempo na ordem de 10^{-15} segundos. Em consequência da absorção, certo número dos níveis vibracionais do estado excitado são imediatamente ocupados. Porém, as moléculas em um estado vibracional superior, do estado excitado singlete, regressam rapidamente ao mais baixo nível vibracional do estado excitado, transferindo o excesso de energia para outras moléculas, através de colisões, ou dividem esse excesso de energia por outros possíveis modos de vibração ou rotação, dentro da molécula excitada. Assim, a fluorescência será o resultado da transição radioativa espontânea que ocorre quando as moléculas regressam ao estado eletrônico fundamental. O processo radioativo ($S_1 \rightarrow S_0$) tem uma curta duração, cerca de 10^{-8} segundos. A absorção de energia radiante excita a molécula para níveis de energia superior geralmente os níveis S_1 e S_2 , porém os elétrons em um nível de

energia superior S_2 regressam rapidamente ao mais baixo nível do estado eletrônico excitado S_1 . Este processo é chamado conversão interna e ocorre em 10^{-12} segundo. A fluorescência resulta da transição radiativa espontânea ($S_1 \rightarrow S_0$) tem duração de 10^{-8} , a conversão interna é geralmente completada anteriormente a emissão (Willard, et al. 1974 e Lakowicz, 1983).

O tempo de vida de uma espécie excitada é curto devido à existência de várias formas da molécula ou átomo perder o excesso de energia. Dois dos mais importantes destes mecanismos são a relaxação sem-irradiação e a relaxação radiativa (fluorescência). Dentro da relaxação sem irradiação pode-se distinguir a cruzamentos inter-sistemas e a conversão interna. Se a curva da energia potencial do estado singlete interceptar a do estado triplete, alguns elétrons no estado singlete excitado podem passar para o estado triplete inferior através de cruzamento inter-sistemas, embora as transições singlete-triplete constituam processos proibidos existe uma probabilidade de que ocorra, uma vez que a energia do mais baixo nível vibracional do estado triplete é inferior à que corresponde ao estado singlete. O regresso deste nível ao estado eletrônico fundamental constitui a emissão da fosforescência, transição que tem baixa probabilidade de ocorrer visto ser necessário inversão de spins. O acoplamento spin-orbita, que é a perturbação magnética que altera os spins será, provavelmente, a origem mais importante das transições de fosforescência, de retorno ao estado fundamental singlete. Embora possa ocorrer certo grau de desativação das moléculas no estado excitado, como consequência de colisões com as moléculas no estado excitado, como consequência de colisões com as moléculas do solvente, antes que a energia seja reemitida sob a forma de fluorescência, este efeito torna-se sobretudo importante no processo de fosforescência, devido a longa duração da transição $S_1 \rightarrow T_1$ e $T_1 \rightarrow S_0$ (Willard, et al. 1974 e Lakowicz, 1983).

A fosforescência é virtualmente desconhecida, no caso de moléculas dissolvidas e só pode observar-se com certa intensidade, quando a substância fosforescente é congelada a baixa temperatura, de modo que se impeça ou se restrinja fortemente a desativação por colisão. Contudo, tanto na fluorescência, como na fosforescência, o fóton de energia mais baixa é emitido em uma direção arbitrária e em comprimentos de onda superiores ao de excitação. Como a elevação de uma molécula até ao estado excitado depende da energia total

necessária, a luz emitida por fotoluminescência tem o mesmo comprimento de onda, independente do comprimento de onda da energia absorvida. Em ambos os casos, fluorescência e fosforescência, fornecem dois tipos de espectros aplicáveis à análise qualitativa: o espectro de excitação e o de emissão. Porém, pelo fato de poder medir-se a luz de fluorescência para as mais diversas condições experimentais, do que no caso da fosforescência, justifica-se a mais generalizada aplicação da primeira (Willard, et al. 1974).

Principais características durante o processo de emissão na Fluorescência

A fluorescência representa um processo relaxativo com emissão. De fato, exceto para átomos que se encontram na fase de vapor, invariavelmente se observa um decaimento para comprimentos de onda mais baixos (isto é, uma perda de energia) com uma relativa emissão da absorção. Este fenômeno observado por Stokes em 1852 foi utilizado na Universidade de Cambridge para a construção do primeiro instrumento (Lakowicz, 1983).

Sabendo-se que as perdas de energia entre excitação e emissão são observadas universalmente para moléculas fluorescentes em solução e como na absorção, a baixa resolução instrumental molda as várias linhas na forma de um espectro, as bandas serão provenientes do decaimento de estados excitados da molécula para estados eletrônicos fundamentais. Dentro da fluorescência temos a emissão de dois tipos de radiação: as linhas de ressonância, que resultam de comprimentos de onda idênticos aos de excitação e as conhecidas como Stokes' shift (decaimento de Stokes), que resultam em bandas mais largas, com deslocamento para comprimentos maiores, ou de baixa energia (Lakowicz, 1983).

Quando uma molécula fluorescente recebe uma quantidade de energia favorável para promover uma excitação eletrônica (um quantum de energia), a excitação ocorre e em 10^{-15} segundos ou menos, a molécula sofre relaxação vibracional até o zero vibracional do estado excitado. Neste ponto futuras relaxações podem ocorrer através de rotas radiativas ou não. Se uma rota radiativa for seguida, a relaxação ocorre para qualquer um dos estados vibracionais do nível eletrônico inferior. Todas estas linhas são de baixa energia, ou comprimentos de onda maiores que as linhas de excitação (Lakowicz, 1983).

Imagem Especular

Encontra-se na bibliografia que, em geral, o espectro de emissão apresenta imagem especular do espectro de absorção, onde especificamente a absorção está representada por transições S_0 e S_1 . A natureza simétrica desses espectros é um resultado da mesma transição envolvendo processos de absorção e emissão e similar quantidade de níveis de energia vibracional de S_0 e S_1 . Em muitas moléculas estes níveis de energia não são significativamente alterados por diferentes distribuições eletrônicas de S_0 e S_1 . De acordo com os princípios de Franck-Condon, as transições eletrônicas são verticais, e as mesmas podem ocorrer sem mudança do núcleo. Como resultado observa-se a transição entre o nível vibracional S_0 e S_2 tanto na absorção como na emissão (Lakowicz, 1983).

Fluorimetria em meio Micelar

Surfactantes, também chamados detergentes são moléculas anfifílicas onde um grupo polar unido a uma cauda não polar longa, proporcionam regiões diferenciadas, isto é, hidrofílicas e hidrofóbicas. Um surfactante pode ser classificado como catiônico, não iônico, zwitterionico e aniônico, dependendo da natureza de seu grupo polar. Acima da temperatura de Kraft e acima da concentração micelar crítica (CMC) as moléculas de surfactante associam-se dinamicamente para dar a forma a agregados aproximadamente esféricos denominadas micelas. O número de moléculas de surfactantes que compreendem uma micela é denominado como o número de agregação (N). O fator crucial em todas as aplicações bem sucedidas de micelas encontra-se na habilidade dos solutos em associar-se e ligar-se com o conjunto micelar, a natureza e comprimento da cadeia carbônica do soluto e do surfactante determinam as interações eletrostáticas possíveis entre o soluto e, o soluto em meio micelar (Hinze et al., 1979).

Conseqüentemente as micelas exibem propriedades originais como solubilização e compartimentalização de reagentes e solutos que devem facilitar

medidas analíticas usando a fluorescência. As principais vantagens potenciais das micelas aplicadas a fluorimetria que devem ser destacadas são: i) maior sensibilidade; ii) diminuição de interferências; iii) as micelas são opticamente transparentes, estáveis, fotoquimicamente inativas, baratas e relativamente não tóxicas. Assim pela escolha adequada do surfactante, pode-se utilizar uma propriedade micelar particular a fim de realçar as medidas da fluorescência (Fendler et al., 1982).

As moléculas fluorescentes tem sido muito empregadas, como por exemplo para sondar processos dinâmicos de micelação e estimar os ambientes de micela. Os resultados encontrados demonstram que o micro-ambiente em que se encontra uma molécula solubilizada em meio micelar pode ser muito diferente que em águas sem a presença do surfactante. Em muitos exemplos a intensidade da fluorescência é drasticamente aumentada quando encontra-se compartimentalizada por um conjunto de micelas. Os fatores responsáveis por este aumento da fluorescência são atribuídos a: i) proteção da supressão vibracional de hidrogênios ligados a estrutura da água; ii) ao aumento da viscosidade local; iii) a diminuição da supressão do oxigênio e; iv) a redução da acessibilidade de supressores do solvente. O efeito resultante é que as micelas possuem recursos para a proteção do estado excitado singlete, de modo que, o processo radiativo pode, desta forma competir favoravelmente com os processos de desativação da fluorescência (Turro et al., 1980; Fendler et al., 1982; Bunton et al., 1991).

Supressão da Fluorescência: mecanismo de Stern-Volmer

A supressão da fluorescência deriva de diversos processos que diminuem a intensidade da fluorescência de substâncias fluorescentes, sendo que uma variedade de processos pode resultar na supressão da fluorescência como por exemplo, a formação de complexo, e a supressão por colisão. A supressão dinâmica resulta do encontro por colisão entre o supressor e a molécula fluorescente. A supressão estática ocorre com a formação de complexos não fluorescentes entre o fluoróforo e o supressor. Supressões aparentes podem ocorrer devido a propriedade óticas da amostra como por exemplo alta densidade

ótica ou turbidez podem resultar no decréscimo da fluorescência, este tipo de supressão não produz informações moleculares (Lakowicz, 1983).

A supressão da fluorescência seja estática ou dinâmica requer contato entre o fluoróforo no estado superior de energia e o supressor, após o contato, o fluoróforo retoma ao estado fundamental sem emissão de um fóton (Lakowicz, 1983).

No caso da supressão estática um complexo é formado entre o fluoróforo e o supressor e o complexo não é fluorescente. Em qualquer evento o fluoróforo e o supressor devem estar em contato em um único meio. Este é um pré-requisito, que resulta em numerosas aplicações da supressão da fluorescência. I) as medidas de supressão podem revelar a acessibilidade do fluoróforo para o supressor II) Quando um solvente é muito viscoso a difusão é lenta e a supressão é inibida, conseqüentemente a supressão pode revelar a razão da difusão dos supressores III) O estudo da supressão pode ser usado para revelar a localização do fluoróforo na proteína ou a permeabilidade da membrana para com o supressor quando tem um fluoróforo ligado a uma proteína ou uma membrana que é impermeável ao supressor e, sendo o fluoróforo localizado no interior da macromolécula, nem supressão dinâmica ou a estática poderão ocorrer. (Lakowicz, 1983).

Supressão dinâmica da fluorescência

A supressão dinâmica é descrita pela equação de Stern-Volmer:

$$F_0/F = 1 + K_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q]$$

Nesta equação F_0 e F são a intensidade da fluorescência na ausência e presença do supressor, respectivamente:

K_q é a constante bimolecular.

τ_0 é o tempo de vida da fluorescência na ausência do supressor.

$[Q]$ é a concentração do supressor.

K_d é a constante de supressão dinâmica de Stern-Volmer.

Os dados de supressão são freqüentemente apresentados em um gráfico de F_0/F versus $[Q]$, onde espera-se uma dependência linear para a concentração do supressor. O gráfico de F_0/F versus $[Q]$ é interceptado em 1 no eixo y e, a inclinação da curva é K_d . O gráfico linear de Stern-Volmer é indicativo que a fluoróforo está acessível ao supressor apenas no meio onde está ocorrendo a reação (Lakowicz, 1983).

Supressão estática da fluorescência

As supressões de fluorescência podem ocorrer como um resultado da formação de um complexo não fluorescente entre a molécula fluorescente e o supressor. Quando este complexo absorve luz ele imediatamente retorna ao estado fundamental mais baixo sem emissão de um fóton (Lakowicz, 1983).

A dependência da intensidade da fluorescência em relação a concentração do supressor é facilmente derivada pela consideração da constante de associação para a formação do complexo. Esta constante é dada pela equação:

$$K_s = [F-Q]/[F][Q] \quad (1)$$

Onde $[F-Q]$ é a concentração do complexo e $[F]$ é a concentração não complexada da molécula fluorescente. Quando as espécies complexadas não são fluorescentes a fração da fluorescência remanescente (F/F_0) é dada então pela fração dos fluoróforos totais que não estão complexados $[F]$, isto é, $f = (F/F_0)$. A concentração total do fluoróforo $[F]$ está representada por:

$$[F]_0 = [F] + [F-Q] \quad (2)$$

Substituindo-se na equação (1) tem-se:

$$K_s = [F]_0 - [F]/[F][Q] = [F]_0/[F][Q] - 1/[Q] \quad (3)$$

Ainda, pode-se substituir as concentrações do fluoróforo com as intensidades e re-arranjando a equação (3) tem-se:

$$F_0/f = 1 + K_s[Q] \quad (4)$$

A dependência do F_0/F sobre $[Q]$ é idêntica a observada para a supressão dinâmica, exceto que a supressão constante é agora a constante de associação.

Os resultado da supressão da fluorescência, podem acontecer através de processos dinâmicos ou estáticos, sendo que os tempos de vida, dependência da temperatura e a viscosidade do meio, podem ser usadas para distinguir entre estes dois tipos de supressão, isto é, estática ou dinâmica. A supressão dinâmica depende da difusão e em temperaturas mais elevadas resulta em coeficientes de difusão maiores, a temperatura aumentada resulta na estabilidade diminuída dos complexos e, desta forma observa-se que para o caso da supressão estática o resultado será em apresentar coeficientes de difusão menores (Lakowicz, 1983).

II Objetivos

O objetivo geral do Grupo de Trabalho é caracterizar de forma cinética e termodinâmica os processos químicos de equilíbrio de adsorção de metais e semi-metais normalmente detectados em amostras de diferentes fases geoquímicas dos sedimentos e com base no conhecimento adquirido, aprimorar o modelo teórico desenvolvido pelo grupo do Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (Nome *et al*, 2001). Pretende-se, com isto, estabelecer condições que nos permitam predizer a quantidade e a provável associação dos elementos em estudo, caracterizando desta forma as espécies metálicas e semi-metálicas que se encontram em cada fase geoquímica do sedimento e, assim sua labilidade, conhecendo-se unicamente a quantidade total da espécie química de interesse e a composição da matriz sedimentaria.

Esta informação é muito importante para avaliar a bio-disponibilidade de espécies químicas no meio aquático e, portanto, imprescindível em qualquer estudo de impacto ambiental por elementos metálicos e semi-metálicos envolvendo águas naturais e solos (Tessier & Turner, 1995). Conhecimentos teóricos e experimentais em relação aos diferentes parâmetros que afetam a distribuição de espécies químicas potencialmente tóxicas ou cancerígenas, são prévios para possibilitar uma correta avaliação do grau de risco de qualquer

poluente, quando ocorre um lançamento de efluentes no meio natural ou quando ocorre um acidente ambiental, com antecedentes no nível de catástrofe natural (Tessier & Turner, 1995).

II.1. Objetivos específicos

Neste trabalho, especificamente os objetivos são desenvolver estudos relacionados, principalmente com o Pb(II). Um dos objetivos específicos dentro deste estudo foi estabelecer uma metodologia de análise de Pb(II), em soluções de composição conhecida, utilizando a espectroscopia de fluorescência em soluções micelares (Bunton et al., 1991; Vargas et.al., 2003).

Foi da mesma forma otimizado o método para poder aplica-lo a outros metais de importância ambiental, onde destacaram-se: Ni(II), Fe(III), Cr(III) e outros metais, bem como os ânions cromato e iodeto. A metodologia foi testada em processos de adsorção e dessorção de Pb(II) em amostras sólidas conhecidas

III. Parte Experimental

A parte experimental foi realizada através da seguinte sistemática: 1) utilizando meio micelar verificou-se a possibilidade de determinação espectrofluorimétrica dos elementos metálicos: Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} e, para os ânions I^- e CrO_4^{2-} , em solução aquosa em presença de argilas minerais; 2) foi selecionado o Pb^{2+} para realizar os estudos para estabelecer o protocolo analítico e; 3) para o Pb^{2+} foram realizados estudos de adsorção e dessorção. A seguir apresenta-se a relação dos equipamentos e reagentes utilizados em todos os estudos, bem como a descrição dos procedimentos analíticos postulados como protocolos, tanto para a determinação como para os estudos de adsorção e dessorção para o elemento selecionado, Pb(II).

III.1. Equipamento e aparatos analíticos

Para realização das medidas de fluorescência foi utilizado um espectrofluorímetro modelo SLM Aminco® SPF- 500 C. A fonte luminosa primária é uma lâmpada de arco de xenônio de 150 W, que emite um espectro contínuo de 200 a 800 nm. As cubetas usadas são de quartzo de 1 cm, sendo que para o caso dos espectros de excitação emprega-se fendas de 20 nm e, para emissão de 10 nm.

Um pHmetro Metrohm® modelo 713 foi utilizado para preparar as soluções-tampão e as determinações de pH. Um condutivímetro Metrohm® modelo 712 foi utilizado para determinação da concentração micelar crítica (CMC) dos detergentes utilizados neste trabalho.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas usando um espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu® modelo UV-210-A. O controle de qualidade deste equipamento é realizado através da calibração com filtros padrão de calibração, marca Aminco®, modelo FA-113, para diversos comprimentos de onda. Este sistema consiste em quatro filtros da NBS (National Bureau of Standards), com vidro de densidade neutra, montados em um aparato metálico. Todas as leituras foram realizadas à temperatura ambiente (25°C) com um erro de 0,001 unidades de absorbância e erro percentual de 0,5%.

Um sistema deionizador Milli-Q NANOpure, modelo D 4744 (Millipore®) com condutividade máxima de $10 \mu\Omega \text{ cm}^{-1}$ foi utilizado para obtenção da água utilizada para a preparação das soluções, reagentes e para lavagem final de todas as vidrarias utilizadas.

Um banho-maria Dubnoff da Nova Ética modelo 304 foi utilizado para termostatização e agitação das soluções em estudo.

Uma capela de fluxo laminar, marca Trox®, foi utilizada para preparar todas as soluções-padrão e reagentes utilizados neste trabalho. O ambiente controlado foi classificado como classe 100 (100 partículas por pé cúbico). Esta classificação foi realizada pelo Núcleo de Manutenção da UFSC, credenciado pelo IMETRO, em 25 de junho de 2003, com aparelho de contagem de partículas tipo: MEI-ONE 277-B calibrado pela Instrutécnica, S.P.

Para realização do processo de filtração das amostras foi utilizado um kitasato sob sistema de vácuo, sendo que as membranas empregadas foram marca Schleicher & Schuell®, com capacidade de retenção de até 0,45 µm.

Micropipetas Gilson® com capacidade de 1, 0,25 e 0,1 mL foram utilizadas. As mesmas possuem controle e manutenção da qualidade oferecida realizadas sistematicamente pelo o aluno responsável pelo sistema de garantia do controle de qualidade do Lab. 203 e pelo próprio fornecedor.

Os balões volumétricos de 100 mL, 25 mL e 10 mL, bem como as pipetas volumétricas de 2, 10, e 25 mL foram todas classe A (com certificado de qualidade).

Limpeza da vidraria

O método utilizado para limpeza das vidrarias chama-se lavagem de arraste, e consiste primeiramente na lavagem da vidraria com uma forte corrente de água, deixando a água da torneira transbordar ao encher os recipientes de vidro. Enxágua-se no mínimo cinco vezes a vidraria com água da torneira e em seguida, enxágua-se com água destilada. A vidraria é imersa em ácido nítrico 40 % por 24 horas e após este tempo, enxágua-se novamente com água destilada e deionizada até retirar todo o ácido nítrico (no mínimo 04 vezes deixando transbordar).

III.2. Soluções e Reagentes

Os reagentes utilizados foram naftaleno (Vetec), dodecil sulfato de sódio (Sigma), brometo de N-cetil-N,N,N-trimetilamônio (Merck), ácido clorídrico p.a (Carlo Erba), ácido acético p.a. (Nuclear), hidróxido de sódio p.a (Vetec), ácido nítrico (Suprapur-Merck), ácido cítrico (Vetec) sílica-gel para cromatografia 70-230 mesh / 60 Å de porosidade (Sigma), alumina (Sigma Aldrich), caolinita (caulin Indústria) cloreto de ferro (Vetec) cloreto de cromo (III) (Vetec), cobre em pó (Vetec), nitrato de chumbo (Suprapur-Merck), zinco metálico (Vetec), cádmio metálico (Vetec).

Solução estoque de Pb(II): transferiu-se 20 mL de ácido nítrico (Suprapur-Merck) para um balão de 1000 mL, sendo que então adicionou-se o conteúdo de uma ampola com o padrão 1000 mg/L de Pb(II) (Tritisol-Merck) e foi utilizada água deionizada para completar o volume.

Solução estoque de Ni(II): pesou-se 1,0 g de Ni(II) metálico em pó, adicionou-se 20 ml de HNO₃ 65% Suprapur-Merck, aquecendo até dissolução do Ni(II) e após transferiu-se esta solução para um balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume adicionando água deionizada.

Solução estoque de Cr(III), Fe(III), Cu(II), Cd(II),Zn(II): Pesou-se a massa correspondente a cada metal para uma concentração de 1000 mg. L⁻¹. Após adicionou-se 20 mL de ácido nítrico 65% (Suprapur-Merck) e aqueceu-se até a dissolução do metal. Após, transferiu-se para um balão de 1000 mL e completou-se o volume.

Solução estoque de SeO₃²⁻, I⁻, CrO₆²⁻: pesou-se as massas correspondentes de cada oxi-ânion para obter-se uma concentração de 1000 mg. L⁻¹. Após transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL, adicionou-se água deionizada e 5 mL de ácido clorídrico (Suprapur-Merck), e completou-se o volume com água deionizada.

Solução estoque de Ácido Nítrico 2%: transferiu-se 2 mL de ácido nítrico Suprapur-Merck 65% para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se com água deionizada.

Solução tampão estoque 0,1 mol.L⁻¹ de ácido cítrico (pK₁=3,13; pK₂= 4,76; pK₃=6,40): pesou-se 4,80 g de ácido cítrico em um béquer de 100 mL e adicionou-se água deionizada até dissolver completamente o ácido, depois coloca-se em um balão de 250 mL e completou-se o volume com água deionizada.

Naftaleno 0,01 mol L⁻¹: pesou-se 0,128 g de naftaleno e transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se com etanol.

SDS 0,1 mol L⁻¹: pesou-se 7,22 g de dodecil sulfato de sódio e dissolveu-se em um béquer, após transferiu-se para um balão volumétrico de 250 mL e completou-se o volume com água deionizada.

Solução de naftaleno 10⁻⁴ mol L⁻¹ e dodecil sulfato de sódio 0,01 mol L⁻¹: transferiu-se uma alíquota de 10 mL da solução de SDS 0,1 mol L⁻¹ e 1 mL da solução de naftaleno 0,01 mol L⁻¹ para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água deionizada.

III. 3. Análise dos Adsorventes

A caracterização da composição química dos adsorventes: alumina, sílica gel e caolinita, foram realizadas pela técnica de Fluorescência de Raios-X, no Centro de Tecnologia em Cerâmica, de Criciúma-SC. Os resultados destas análises foram utilizados no presente trabalho para a determinação exata do percentual de alumina e sílica na caolinita utilizado nos estudos de adsorção de Pb(II).

TABELA 1. Composição química (% em massa) da caolinita, sílica, caolinita.

	ALUMINA	SILICA	CAOLINITA
	Compostos (% em massa)		
SiO ₂	ND	99,66	46,31
Al ₂ O ₃	90,70	0,02	38,90
Fe ₂ O ₃	0,03	<0,01	0,73
CaO	0,04	0,20	0,41
Na ₂ O	1,93	0,05	0,37
K ₂ O	0,05	0,01	1,42
MnO	N.D	<0,01	N.D
TiO ₂	N.D	0,03	0,16
MgO	N.D	0,02	0,22
P ₂ O ₅	0,12	0,01	N.D
PERDA	2,75	0,00	11,49
FOGO			

III. 4. Procedimentos analíticos

III.4.1. Determinação da supressão da fluorescência

A reta de calibração foi realizada a partir das soluções estoques de Pb(II). Foram preparadas soluções na faixa de concentração de 0 a $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Nesta faixa de concentração a supressão é em torno de 50% ($I_0/I \approx 2$) e observa-se que a supressão é linear até uma concentração máxima de Pb(II) de aproximadamente $4,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Acima desta concentração de Pb(II), a temperatura ambiente, as soluções do detergente SDS $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, tornam-se insolúveis (ponto Kraft) soluções foram tamponadas em pH 5,5, com acetato de sódio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

Na determinação da supressão da fluorescência foram sempre utilizadas as etapas apresentadas a seguir:

Etapa 1: Transferiu-se uma alíquota (utilizando micro-pipeta) de 1,25 mL de solução de HNO₃ 2% v/v para um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com uma solução de naftaleno $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e dodecil sulfato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Etapa 2: Transferiu-se uma alíquota (utilizando micro-pipeta) de 1,25 mL da solução estoque $4,83 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb (II) em HNO₃ 2% v/v para um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com a solução de naftaleno $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e dodecil sulfato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Etapa 3: Usando uma micropipeta Gilson de 1000 μL foram transferidas as alíquotas das soluções preparadas nas etapas (1) e (2) para uma cubeta de quartzo, sendo que na **Tabela 2** apresenta-se a relação das quantidades utilizadas. Após realizou-se a leitura da fluorescência nos seguintes comprimentos de onda: $\lambda_{\text{ex.}} = 274 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 334 \text{ nm}$. A faixa de concentração resultante do supressor foi de 0 a $2,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 2. Concentração final de Pb(II) mol L⁻¹, na cubeta, para leitura da supressão da fluorescência do naftaleno em meio micelar de SDS.^a

Solução 1 ^b	Solução 2 ^c	[Pb(II)], mol L ⁻¹
mL	mL	
2,0	0	0
1,8	0,2	2,42 X 10 ⁻⁵
1,6	0,4	4,84 X 10 ⁻⁵
1,4	0,6	7,26 X 10 ⁻⁵
1,2	0,8	9,68 X 10 ⁻⁵
1,0	1,0	1,21 X 10 ⁻⁴
0,8	1,2	1,45 X 10 ⁻⁴
0,6	1,4	1,69 X 10 ⁻⁴
0,4	1,6	1,94 X 10 ⁻⁴
0,2	1,8	2,18 X 10 ⁻⁴
0	2,0	2,42 X 10 ⁻⁴

^aPara todos os outros metais e anions o procedimento experimental foi idêntico a este caso.

^b solução preparada na etapa 1.

^c solução preparada na etapa 2.

III.4.2. Adsorção de Pb(II) em argilas minerais

Os estudo de adsorção de Pb(II) foram realizados com os adsorventes: alumina, sílica gel e a argila caolinita. O resumo do procedimento analítico dos mesmos está apresentado de forma esquemática na **Figura 2**.

Procedimento:

1^a Etapa: pesa-se cerca de 0,5 g do adsorvente em um frasco de 250 mL da Nalgene[®] e adiciona-se 15 mL de água deionizada com uma proveta (Pirex[®]) de 25 mL e 10 mL de uma solução de ácido acético 0,1 mol L⁻¹. Após ajustar o pH para próximo do desejado e adiciona-se 20 mL de solução de Pb(II) de

concentração entre $4,83 \times 10^{-4}$ e $4,83 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em HCl 0,5 % v/v, e ajusta-se o pH novamente. Adiciona-se água deionizada para obter uma solução de 50 mL de concentração de Pb(II) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ tamponada no pH desejado e em contato com o adsorvente.

2ª Etapa: trabalha-se em diferentes tempos de contato sob agitação constante e temperatura de 25°C no banho-maria Dubnoff.

3ª Etapa: depois de agitar as soluções filtra-se com membranas Schleicher & Schuell® e guarda-se o filtrado em tubos de ensaio.

4ª Etapa: para a determinação da quantidade de Pb(II) livre após adsorção, transfere-se com uma micropipeta, 1 mL da amostra filtrada, adiciona-se 1 mL de solução de dodecil sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 100 μL de naftaleno $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e completa-se o volume para 10 mL em um balão volumétrico. Agita-se o balão e depois coloca-se parte da solução numa cubeta de quartzo e determina-se a fluorescência da amostra.

Para o estabelecer as isotermas de adsorção foram realizados os mesmos procedimentos descritos acima, variando a concentração de Pb(II) entre $1,94 \times 10^{-4}$ a $1,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As diferentes amostras foram colocadas em contato com o adsorvente em estudo até atingir o tempo de equilíbrio estabelecido para realizar o estudo de adsorção.

O Pb(II) remanescente em solução é determinado através da supressão da fluorescência do naftaleno $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e dodecil sulfato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

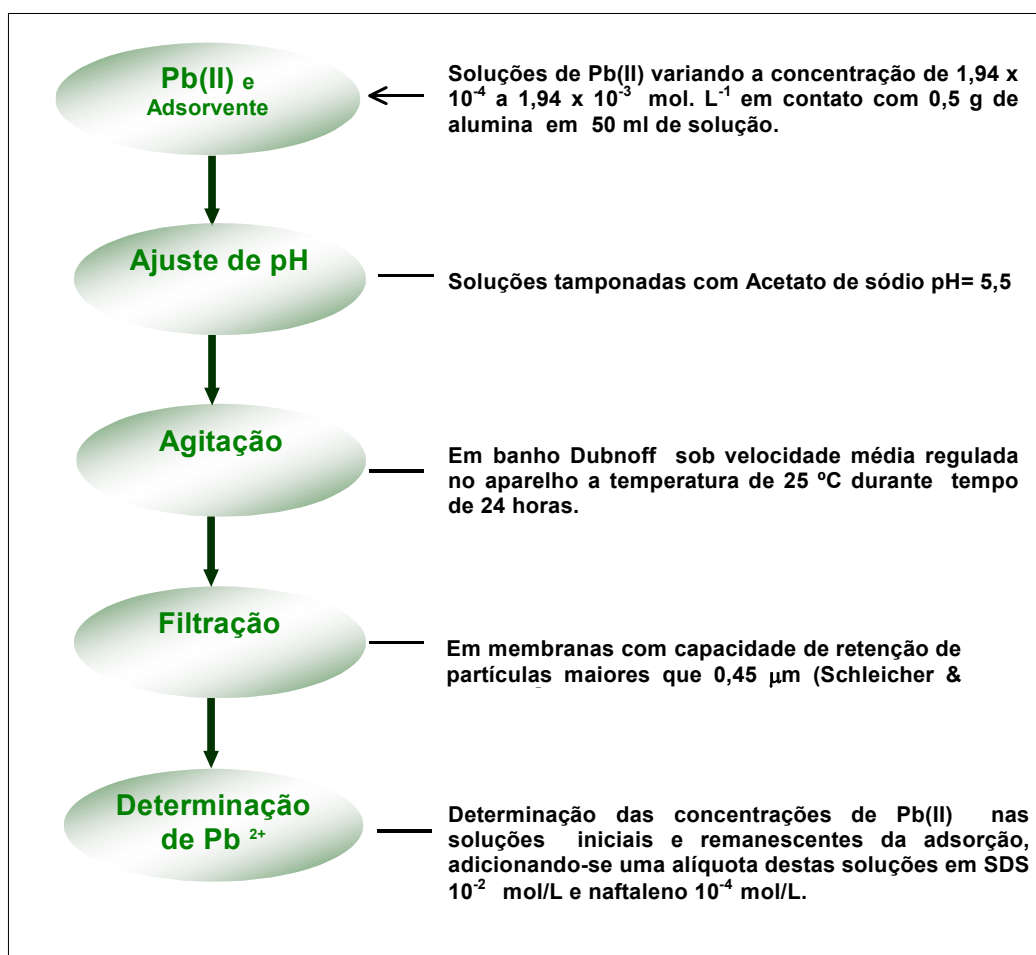


Figura 2. Esquema da metodologia utilizada para o estudo de adsorção de Pb(II) com diferentes adsorventes.

II.4. 3. Dessorção de Pb (II).

Os estudo de dessorção de Pb(II) foram realizados com o adsorvente alumina. O resumo do procedimento analítico dos mesmos está apresentado de forma esquemática na **Figura 3**.

Para realizar o estudo de dessorção, após realizar o estudo de adsorção do Pb(II), selecionou-se o adsorvente alumina para realizar os estudos de dessorção. A solução contendo a alumina com Pb(II) adsorvido foi filtrada e recolhida para ser eliminada a umidade. A mesma foi seca a uma temperatura de 105° C. Após uma hora foi pesada. Realizou-se esta operação até as amostras atingirem peso constante.

Procedimento experimental para dessorção de Pb(II) em alumina

1ª Etapa: após colocou-se a alumina em estufa durante 2 horas a temperatura de 110°C para retirar a umidade após as amostras foram pesadas e armazenadas em dessecador sob vácuo até o momento da realização do experimento.

2ª Etapa As massas conhecidas da amostra e do branco foram postas em frascos limpos (Nalgene de 250 mL), onde se adicionou 50,0 mL de ácido cítrico 0,002, 0,008 e 0,015 mol. L^{-1} em $\text{pH} = 5,5$ para fazer a dessorção, verificou-se a concentração de metal remanescente retirando-se alíquotas em diferentes tempos de contato e filtrando-as.

2ª Etapa: Dessas alíquotas, retirou-se com uma micro-pipeta 1,0 mL e colocou-se em um balão de 10,0 mL, adicionou-se também 1,0 mL de solução aquosa de SDS 0,01 mol. L^{-1} , acidificou-se a solução com HNO_3 0,25 % v/v para $\text{pH} 2,0$. Após adicionou-se naftaleno 10^{-4} mol. L^{-1} , leva-se o volume para 10,0 mL com água deionizada e agita-se o balão, depois coloca-se parte da solução numa cubeta (Quartzo) e determina-se a fluorescência da amostra.

Foi preparado duas amostras com a finalidade de servir como branco. Nestas amostras foram adicionados a alumina sem o metal adsorvido e o tampão citrato, ambos nas mesmas concentrações das amostras sendo agitados, da mesma forma que as amostras. Após foi retirado uma alíquota de 1 mL e realizou-se a determinação da fluorescência.

3ª Etapa: Obtendo-se o valor da fluorescência do naftaleno nas alíquotas retiradas da solução calculou-se a concentração de Pb(II).

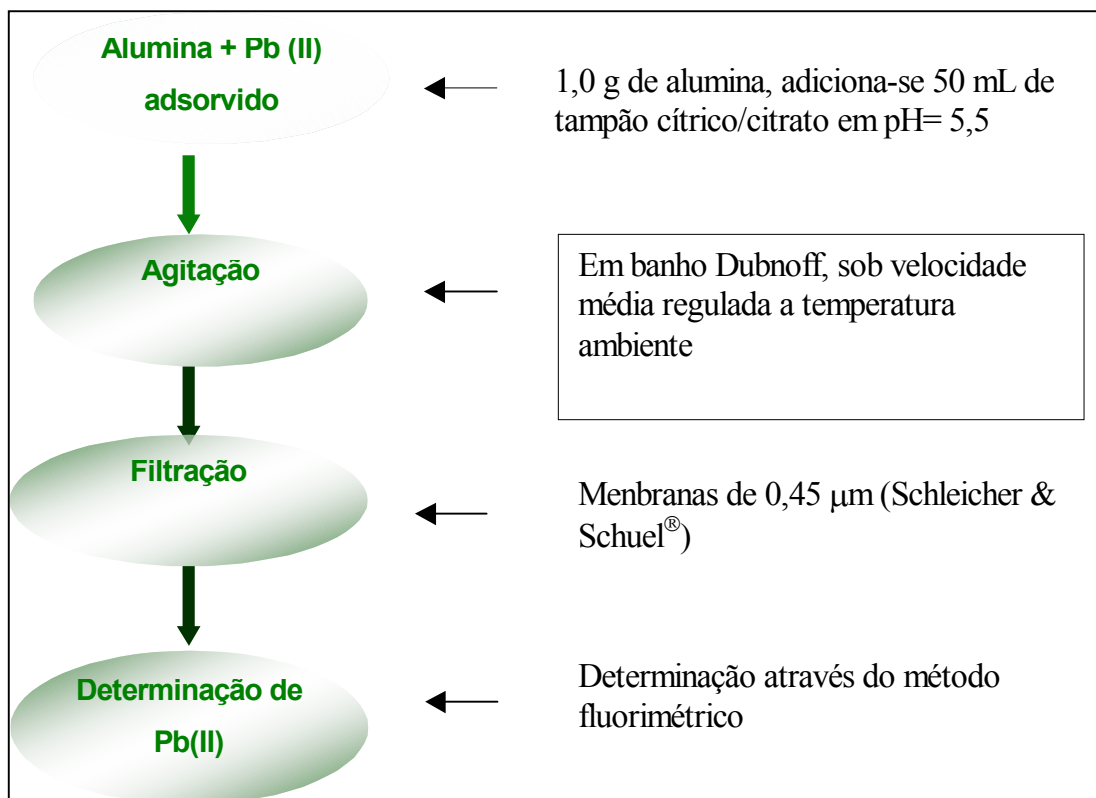


Figura 3. Esquema da metodologia para estudos de desorção de Pb(II) em alumina.

IV. Resultados e Discussão

A seguir apresentam-se os resultados obtidos, primeiramente aqueles referentes à determinação através da técnica fluorimétrica de metais e ânions em meio micelar, e, posteriormente os estudos relacionados à aplicação do protocolo proposto para o caso dos estudos de adsorção e dessorção de espécies de micro-elementos em argilas e modelos de sedimentos.

IV.1 Espectros de Excitação e Emissão

A **Figura 4** mostra os espectros de excitação e emissão do naftaleno utilizados para determinar os comprimentos de onda adequados tanto para excitação, quanto para a leitura da intensidade de emissão da fluorescência. Este conhecimento foi utilizado para determinações analíticas de Pb(II) , Ni(II) e outros metais no presente trabalho.

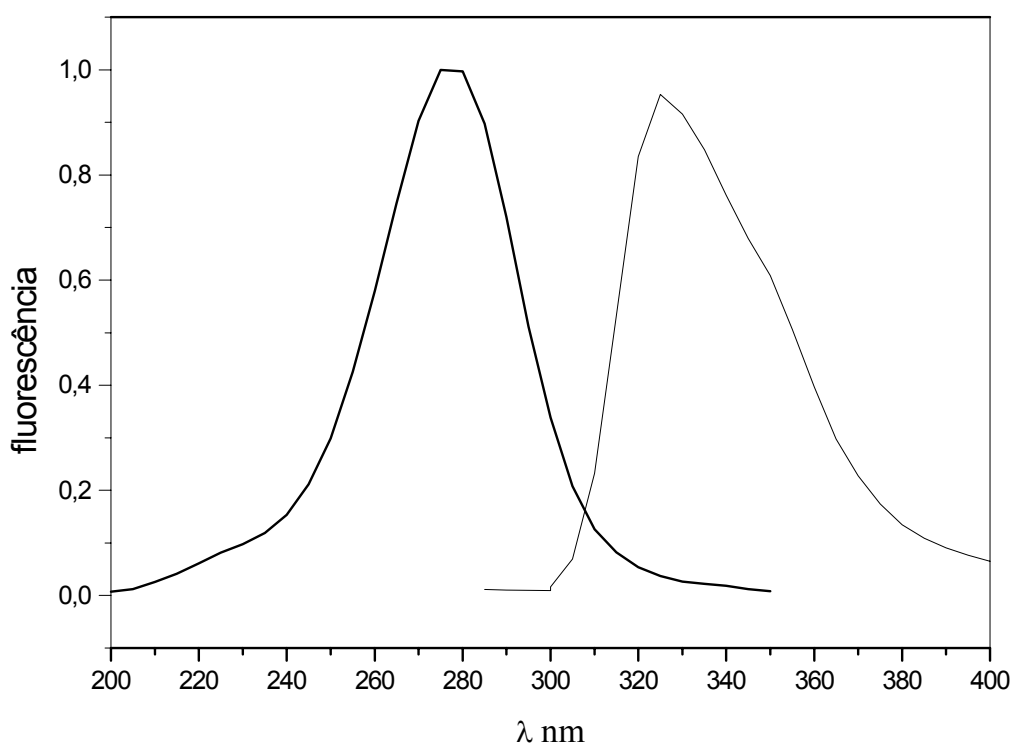


Figura 4. Espectro de excitação (—) e emissão (—) do naftaleno 10^{-4} mol/L solubilizado em solução aquosa de SDS 0,01 mol. L⁻¹ em HNO₃ 0,1 % v/v.

IV. 2. Incorporação do Naftaleno em Dodecil Sulfato de Sódio. Efeito de NO_3^- .

A **Figura 5** mostra a supressão da fluorescência do naftaleno por íons NO_3^- na ausência e presença de dodecil sulfato de sódio. A diminuição da supressão da fluorescência do naftaleno pelos íons nitrato em meio micelar de SDS, pode ser atribuída a alta hidrofobicidade da sonda fluorescente, razão pela qual o naftaleno estaria solubilizado preferencialmente na pseudo-fase micelar. Entretanto, o íon NO_3^- devido a sua hidrofiliicidade estaria na pseudo-fase aquosa, sendo repelido da superfície micelar por forças eletrostáticas. A pequena supressão observada em presença de micelas pode corresponder apenas a supressão das moléculas de naftaleno que se encontram na fase aquosa.

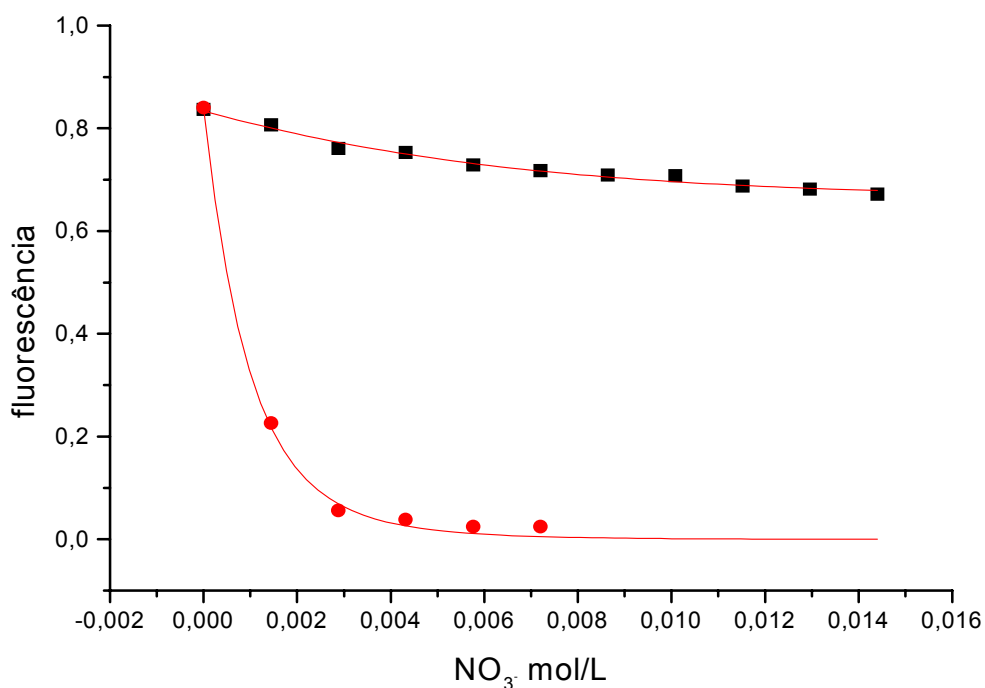


Figura 5. Supressão da fluorescência do Naftaleno por NO_3^- em solução aquosa na ausência (●) e presença de SDS $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (■).

O efeito do surfactante SDS, em termos de aumento de fluorescência é observado com maior nitidez na **Figura 6**, a qual mostra o efeito da incorporação do naftaleno nas micelas de dodecil sulfato de sódio. A medida que adiciona-se o

surfactante em uma solução contendo naftaleno e o supressor nitrato, a emissão da fluorescência do naftaleno aumenta consideravelmente após atingir a concentração micelar crítica do SDS ($\text{cmc} = 0,0043 \text{ mol L}^{-1}$). O naftaleno incorporado na fase micelar (hidrofóbica) permite que o estado excitado singlete da molécula do naftaleno seja protegido do efeito de supressão colisional do oxigênio e vibrações de estiramento de hidrogênios da água e colisões de desativação do estado singlete excitado pelos íons nitrato, sendo esses íons provavelmente encontrados na fase hidrofílica da solução micelar. Em altas concentrações de SDS a fluorescência torna-se aproximadamente constante, pois acima desta concentração a probabilidade do supressor encontrar o naftaleno é menor, já que praticamente todo o surfactante está incorporado na fase micelar, sendo que a distribuição da sonda fluorescente entre as micelas segue a estatística de Poisson-Boltzmann.

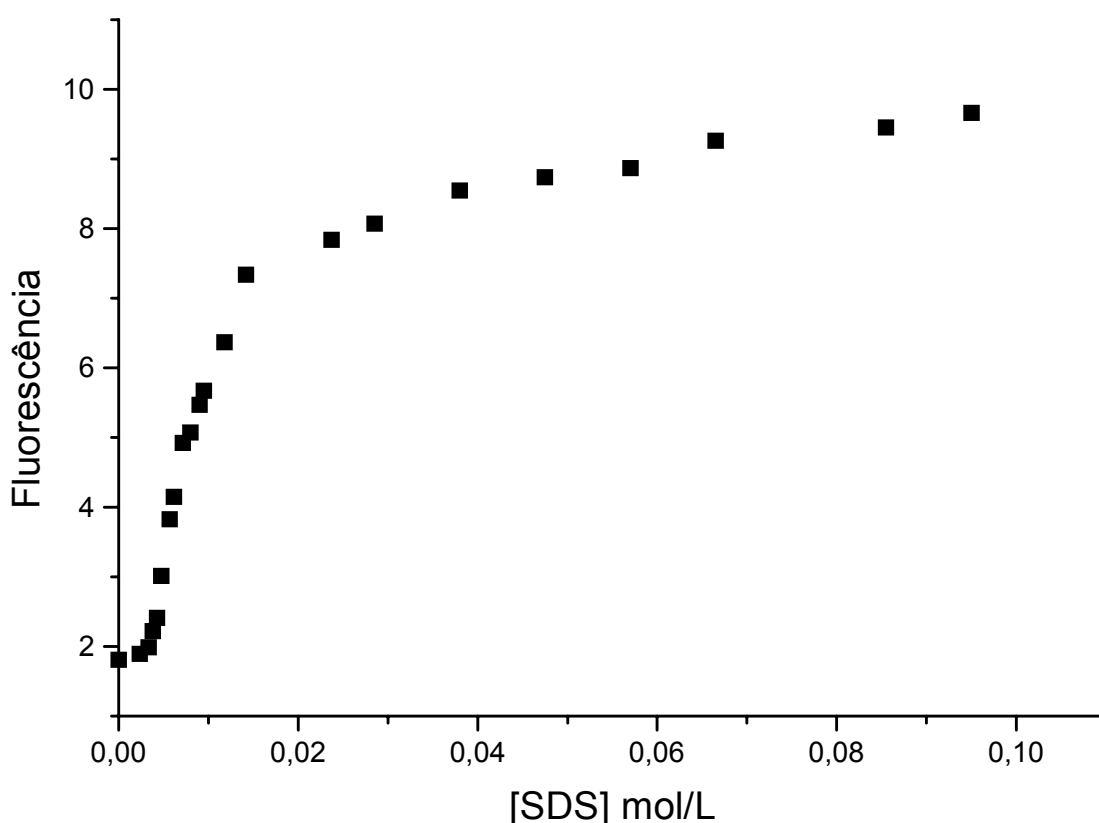


Figura 6. Incorporação do naftaleno 10^{-4} mol/L no interior hidrofóbico da solução aquosa micelar de SDS em HNO_3 0,1 % v/v, como consequência observa-se aumento da intensidade da fluorescência medida.

IV. 3. Concentração Micelar Crítica

As Figuras 7 e 8 mostram a determinação da concentração micelar crítica do SDS em água e em solução ácida HNO_3 0,1% v/v na ausência e presença de $2,49 \times 10^{-4}$ mol de Pb(II) , respectivamente. Os resultados demonstram que em água o resultado experimental encontrado foi equivalente ao valor teórico ($\text{cmc} = 0,0081 \text{ mol L}^{-1}$; Mukerjee, 1971), sendo que em solução ácida ocorre uma diminuição da concentração micelar crítica do detergente para um valor de aproximadamente $0,004 \text{ mol L}^{-1}$. Este efeito está relacionado com a salinidade da solução ácida e, a diminuição da condutividade observada após a concentração micelar crítica provavelmente corresponde à troca dos contra íons Na^+ pelos íons H^+ na superfície da micela.

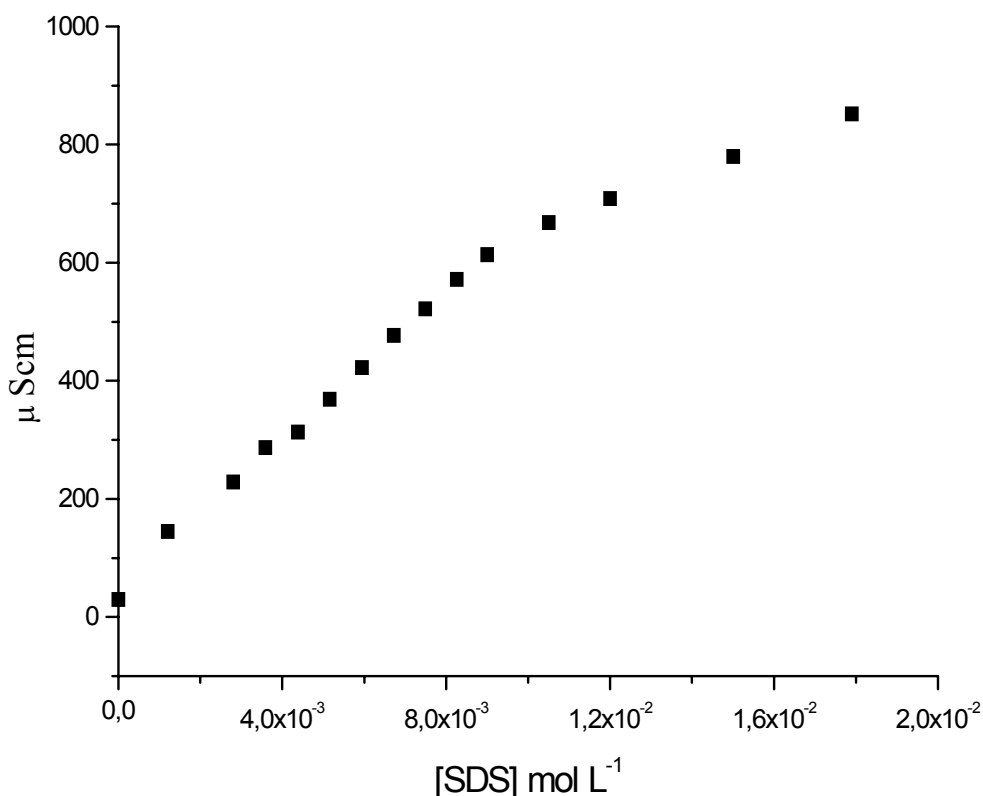


Figura 7. Determinação da concentração micelar crítica do dodecil sulfato de sódio em solução aquosa de água deionizada por condutividade a temperatura ambiente.

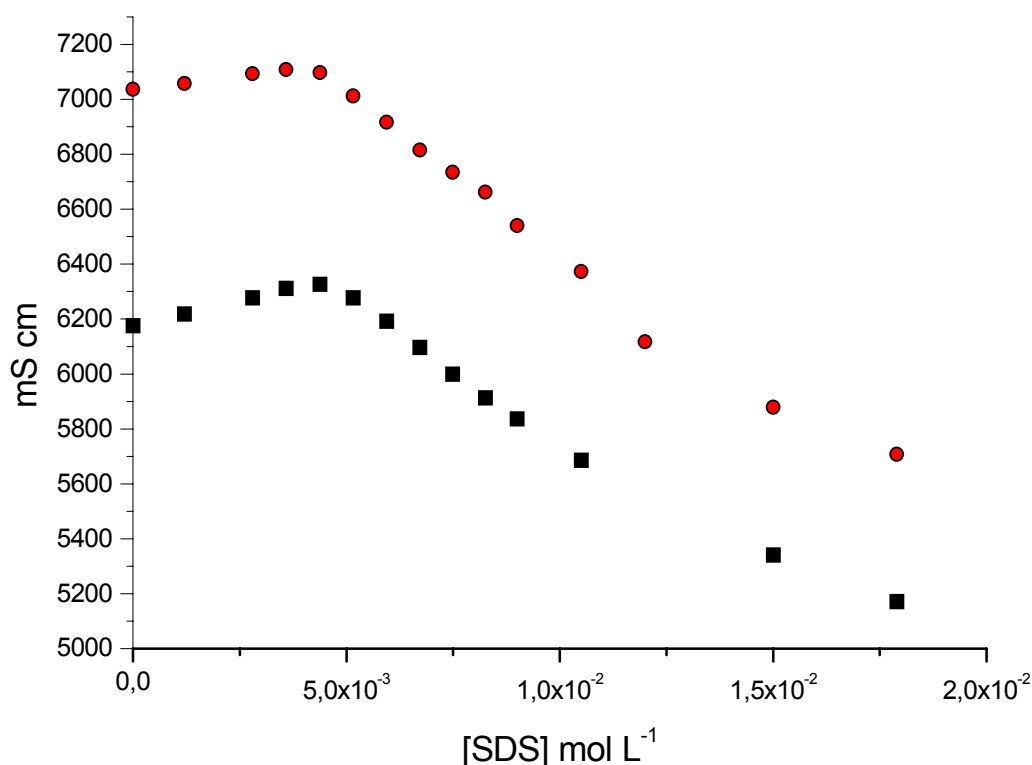


Figura 8. Determinação da concentração micelar crítica do dodecil sulfato de sódio por condutividade na presença de Pb(II) (●) $2,42 \times 10^{-4}$ e na ausência (■) em solução acidificada com HNO_3 0,1 % v/v .

IV. 4 Supressão da Fluorescência do Naftaleno .

A supressão da fluorescência do naftaleno pelo Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II) e Cr(II) estão mostrados nas **Figuras 9, 10, 11, 12, 13**. Estes metais, como muitos outros metais pesados e de transição atuam de forma eficiente suprimindo a fluorescência de moléculas orgânicas via aumento do acoplamento spin-orbita, ou mecanismos de transferência de energia e/ou de elétrons. Entretanto metais como Cd(II) e Zn(II) que não modificam a fluorescência (**Figura 14**)

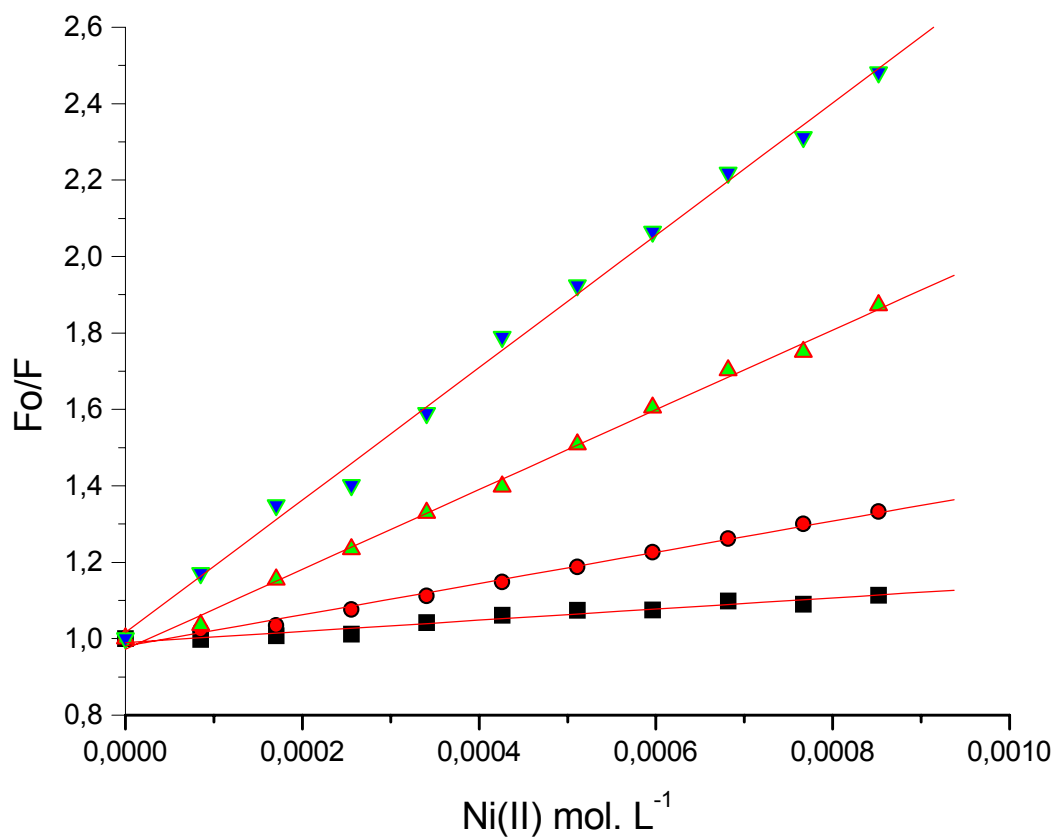


Figura 9. Representação gráfica da supressão da fluorescência do naftaleno por Ni(II) em diversas concentrações de SDS (■) SDS = 0,1 mol L⁻¹ (●) SDS = 0,05 mol. L⁻¹ (▲) SDS= 0,02 mol. L⁻¹ (▼) SDS = 0,01 mol L⁻¹.

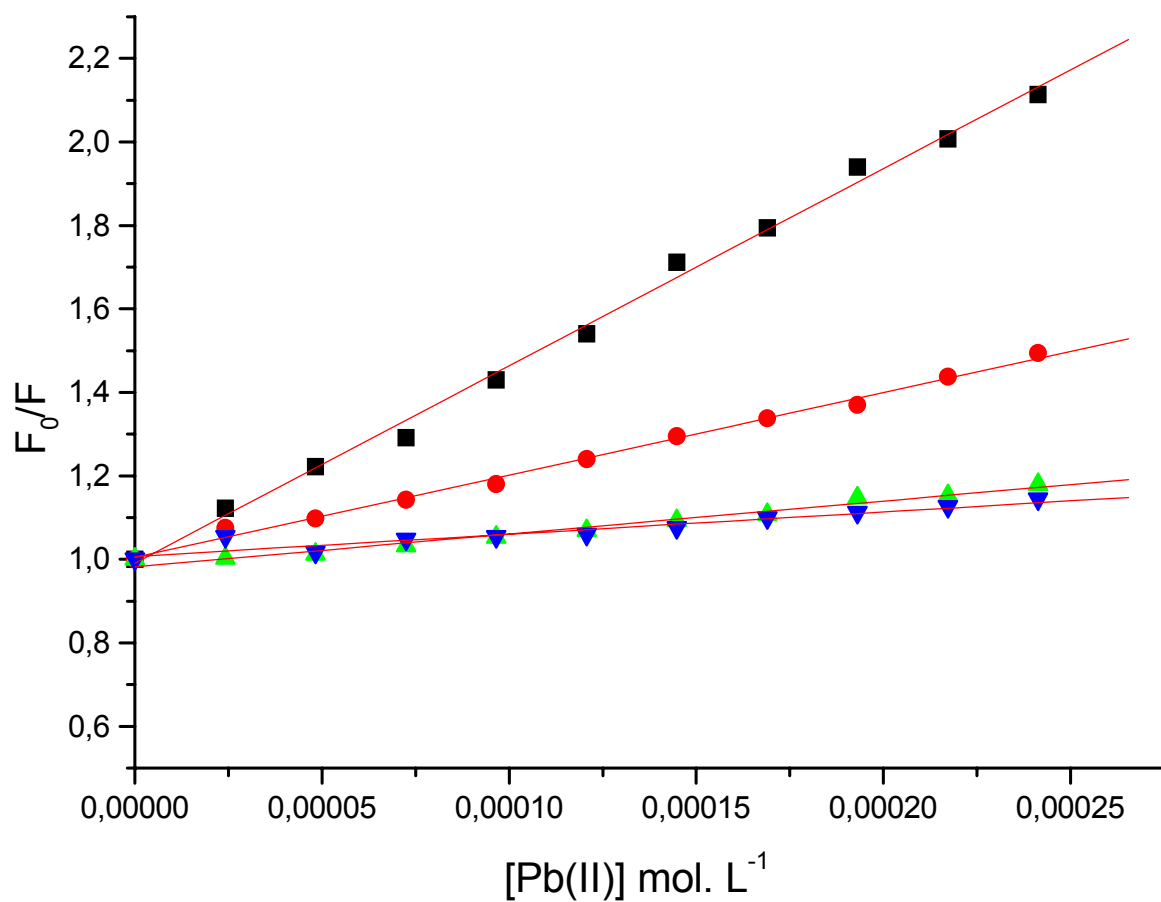


Figura 10. Representação gráfica da supressão da fluorescência do naftaleno por Pb(II) em diversas concentrações de SDS (■) SDS = 0,01 mol L⁻¹ (●) SDS = 0,02 mol. L⁻¹ (▲) SDS= 0,05 mol. L⁻¹ (▼) SDS = 0,1 mol L⁻¹

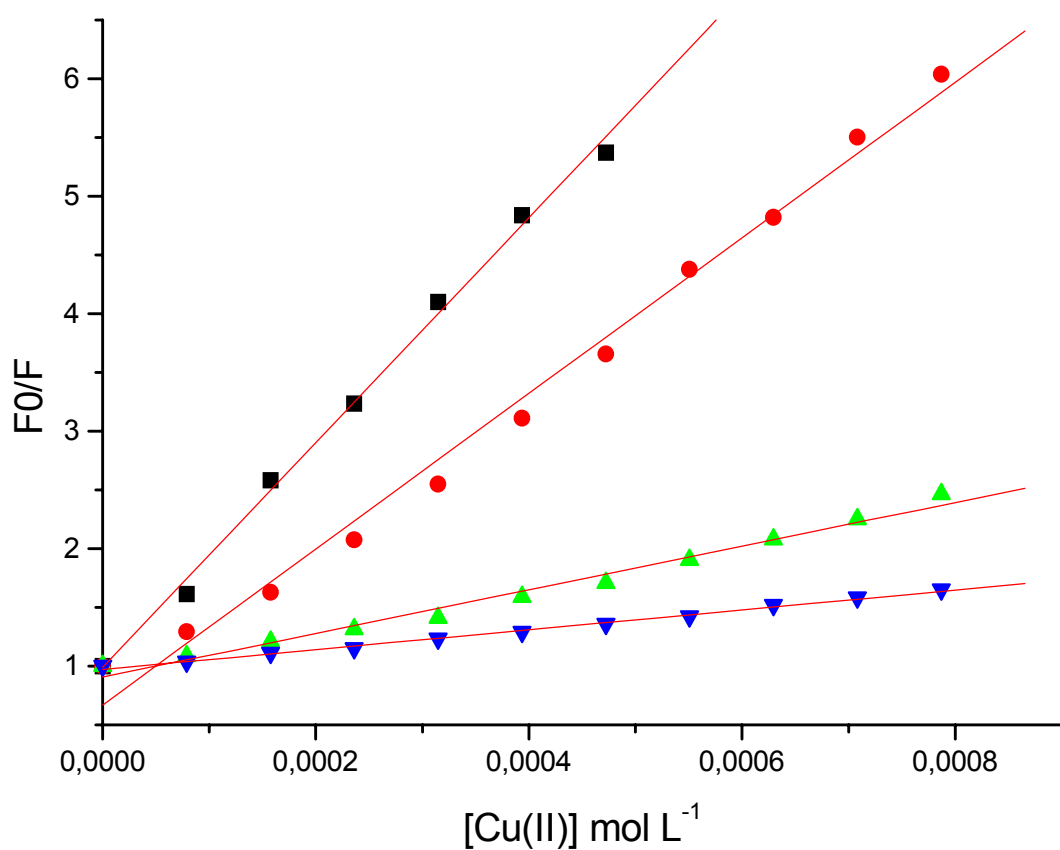


Figura 11. Representação gráfica da supressão da fluorescência do naftaleno por Cu(II) em diversas concentrações de SDS (■) SDS = 0,01 mol L⁻¹ ;(●) SDS = 0,02 mol. L⁻¹ ;(▲) SDS= 0,05 mol. L⁻¹ ;(▼) SDS = 0,1 mol L⁻¹.

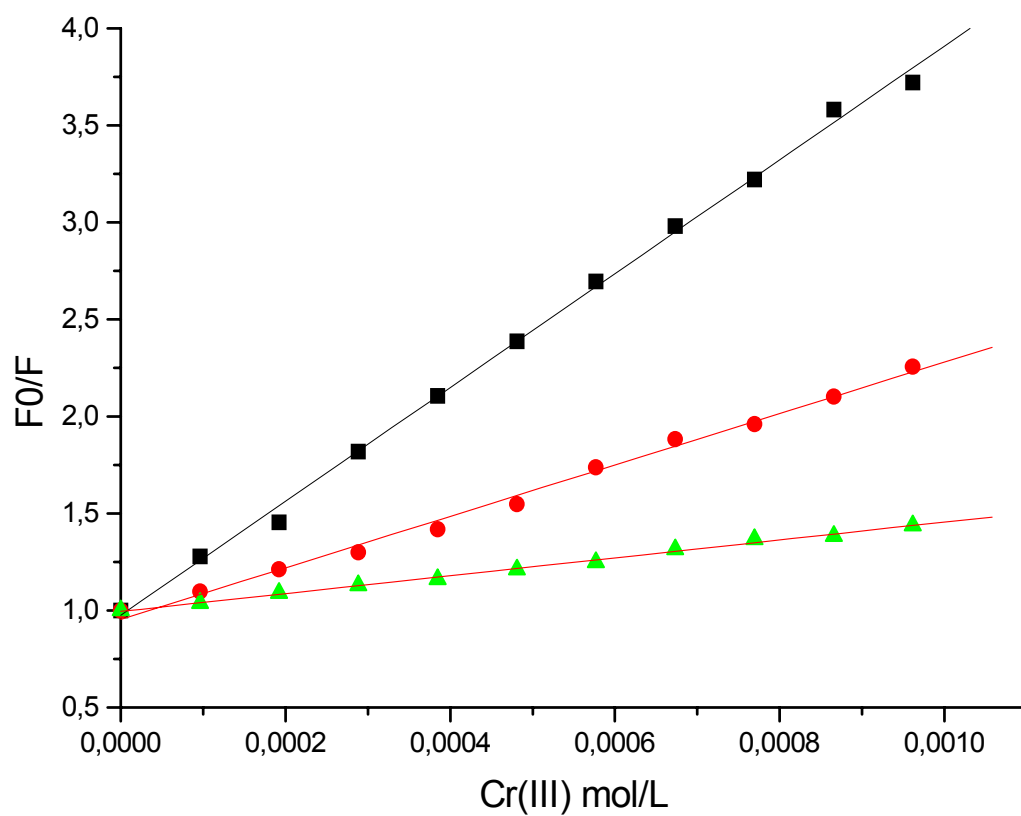


Figura 12. Representação gráfica da supressão da fluorescência do naftaleno por Cr (III) em diversas concentrações de SDS; (■) SDS = 0,01 mol L⁻¹; (●) SDS 0,02 mol. L⁻¹; (▲) SDS= 0,05 mol. L⁻¹

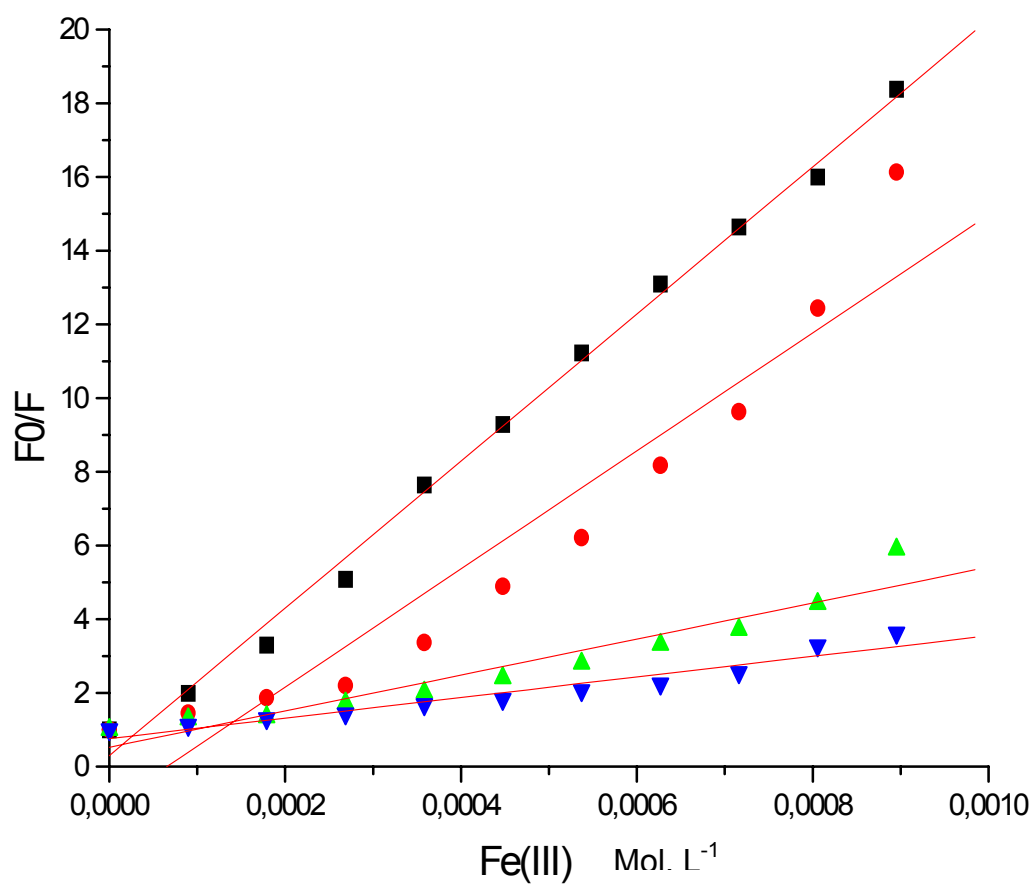


Figura 13. Representação gráfica da supressão da fluorescência do naftaleno por Fe(III) em diversas concentrações de SDS; (■) SDS = 0,01 mol L⁻¹ ;(●) SDS = 0,02 mol. L⁻¹ ;(▲) SDS= 0,05 mol. L⁻¹ ;(▼) 0,1 mol. L⁻¹.

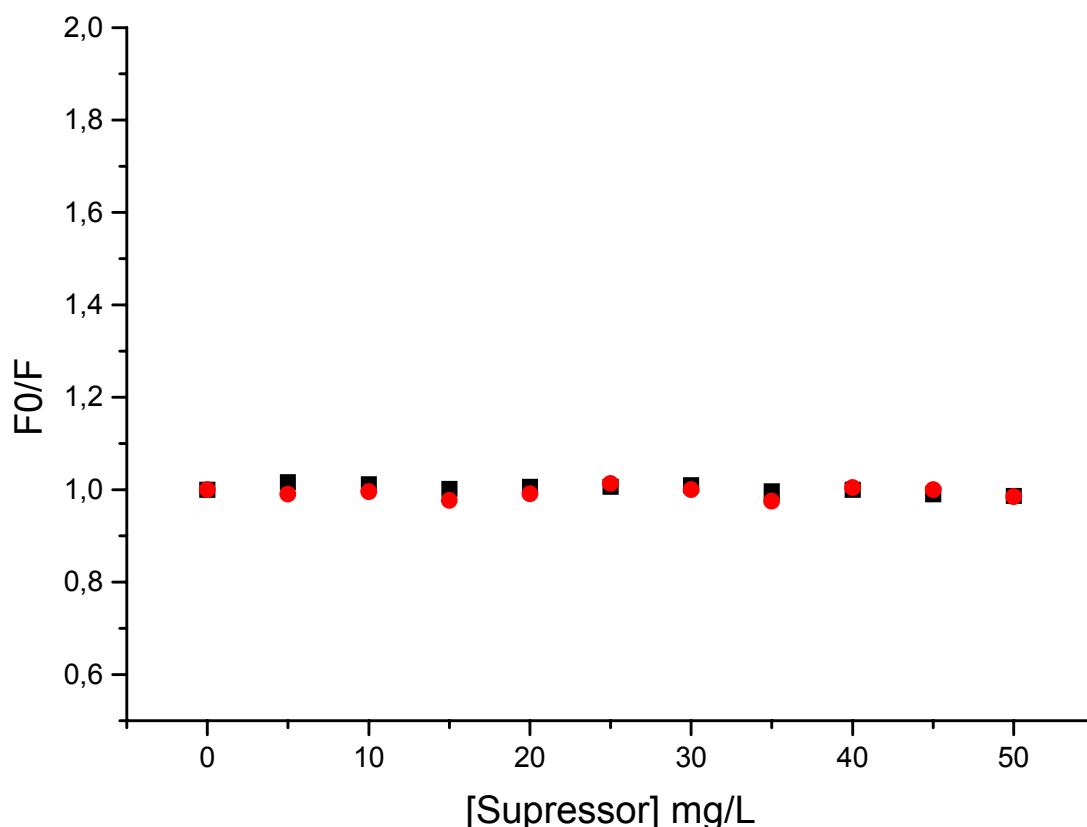


Figura 14. Fluorescência do Naftaleno em SDS 0,01 mol L⁻¹ na presença de diferentes concentrações de (■) Cd(II) ;(●) Zn(II).

Os resultados apresentados nos gráficos mostram que alguns metais, como por exemplo Zn(II) e Cd(II) (Figura 14) que não afetam a fluorescência, fato que impossibilita análise dos mesmos por este método. Entretanto, em muitos casos, observa-se uma dependência linear da supressão de fluorescência em relação ao metal, caracterizando apenas um tipo de mecanismo operacional para o fenômeno observado (supressão estática ou dinâmica). Os gráficos mostrados nas figuras 9 até 13 são consistentes com a equação chamada de Stern-Volmer ($(F_0/F) = 1 + K_{SV} [Metal]/[SDS]$). O coeficiente angular desta equação, que descreve a relação linear entre F_0/F e a concentração de metal, permite calcular as constantes de Stern-Volmer aparentes (K_{SVap}) que correspondem ao valor da razão $K_{SV} / [SDS]$ para o efeito da supressão de fluorescência.

Os valores das constantes de Stern-Volmer aparentes em função da concentração de SDS em diferentes concentrações de SDS para os diferentes metais estudados estão na **Tabela 3** Os resultados mostram claramente que a

supressão de fluorescência e mais eficiente na menor concentração de SDS. De fato, quanto a concentração de SDS é 0,1 mol. L⁻¹, praticamente não há supressão da fluorescência do naftaleno.

Estes resultados são consistentes com a distribuição da amostra de naftaleno e do metal de forma não seletiva entre micelas, de acordo com o modelo de Poisson-Boltzmann **Figura 15**. De fato, este modelo de distribuição é esperado para concentrações altas de SDS e baixas de amostra orgânica e contra-íon. A linearidade do gráfico de Stern-Volmer permite analiticamente determinar a concentração destes metais de forma eficiente.

Tabela 3- Constantes de Stern-Volmer em diferentes concentrações de SDS.

[SDS], mol L ⁻¹	0,01	0,02	0,05	0,10
	K _{SVap} mol L ⁻¹			
Fe(III)	19961	16011	4883	2791
Cr(III)	2933	1325	460	-
Cu (II)	7523	6625	1857	844
Ni(II)	1732	1044	409	146
Pb(II)	4726	1973	787	532

Os dados da Tabela 3 mostram claramente que a sensibilidade do método depende do metal que está sendo determinado e da concentração de SDS formando micelas. Como mostrado na equação de Stern-Volmer, a supressão de fluorescência depende inversamente da [SDS]. Isto pode ser visto comparando os dados da Tabela 2, onde pode ser observado que diminuindo a concentração de SDS de 0,1 para 0,01 mol L⁻¹ o valor de Ksv aparente aumenta em torno de 10 vezes. O resultado deste aumento é que a sensibilidade do método é maior com uma menor concentração de surfactante. Em geral, pode ser estabelecida a ordem de sensibilidade do método como sendo Fe(III) > Cu(II) > Pb(II) > Cr(III) > Ni(II).

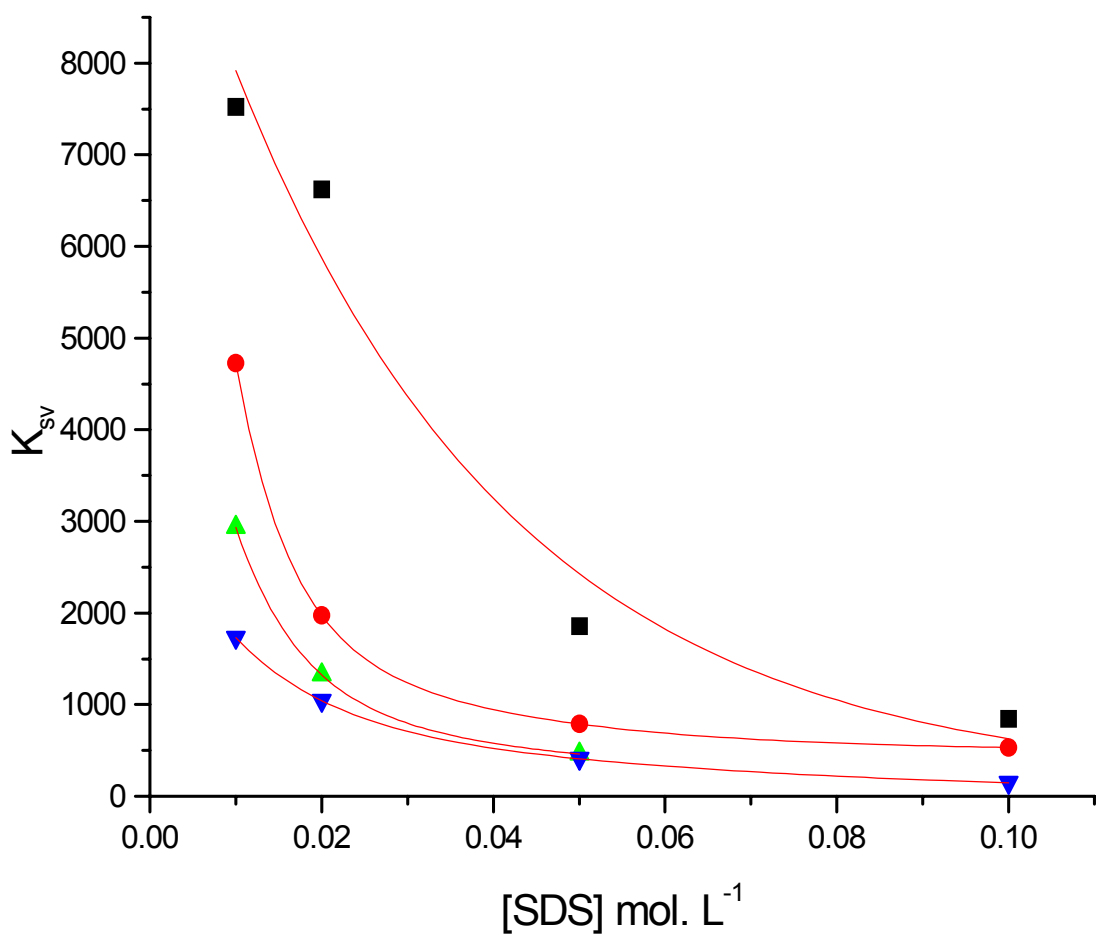


Figura 15. Constantes de Stern-Volmer para supressão de fluorescência do naftaleno por (■) Cu(II); (●) Pb(II); (▲) Cr(III) e (▼) Ni(II) em diferentes [SDS].

IV. 6. Supressão da fluorescência do naftaleno em meio micelar de CtaCl por ânions.

A **Figura 16** mostra a supressão da fluorescência do naftaleno em meio micelar aquoso do detergente catiônico CtaCl. Neste meio ocorre maior supressão da fluorescência por ânions pois a superfície carregada positivamente atrai ânions por atração eletrostática / troca iônica e, portanto, suprimindo a

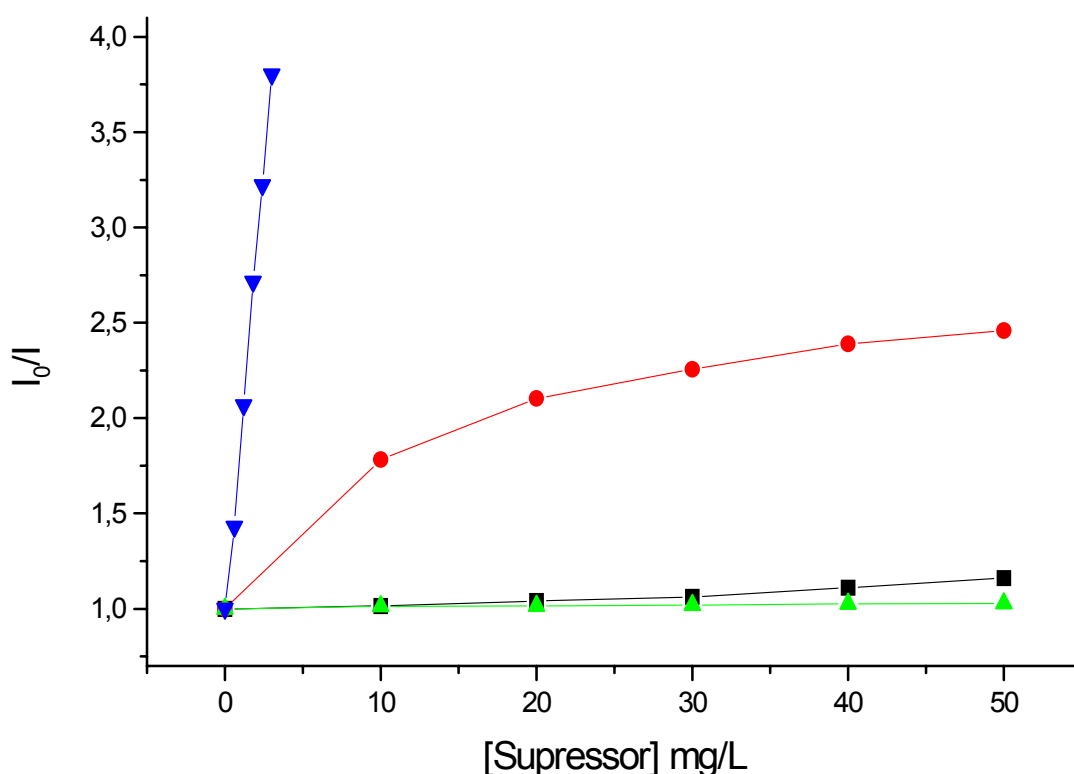


Figura 16. Supressão da fluorescência do Naftaleno por os ânions (\blacktriangledown) CrO_6^{2-} , (\bullet) I^- , (\blacksquare) Br^- e (\blacktriangle) SeO_3^{2-} em meio micelar aquoso de CtaCl $0,003 \text{ mol L}^{-1}$.

fluorescência. Como uma regra geral, espera-se que detergentes catiônicos apresentem uma maior proteção da fluorescência para supressão provocada por cátions, enquanto que detergentes aniônicos protegem mais eficientemente a supressão de ânions, enquanto detergentes neutros apresentam parcial proteção para cátions e ânions, como regra para o método fluorimétrico, para determinação de cátions a sonda fluorescente devesse estar solubilizada em meio

micelar de surfactantes aniônicos, para determinação de ânions sonda fluorescente deveria estar solubilizada meio micelar catiônico.

V. Aplicação do protocolo

V.1. Espectros de emissão de Pb(II)

Soluções de 10 mL de Pb(II) foram preparadas com diferentes concentrações (ver parte experimental) e tamponadas com acetato de sódio, ácido acético, $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,5. Todas as soluções continham concentrações de naftaleno e dodecil sulfato de sódio de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Estas concentrações de naftaleno foram selecionadas para evitar o efeito de filtro interno e, manter a linearidade da supressão da fluorescência do naftaleno pelos respectivos analitos. Os diferentes espectros de emissão de fluorescência do naftaleno obtidos para diferentes concentrações de íon Pb(II), em meio micelar, pH 5,5 que foram utilizados para construir as retas de calibração, **Figura 17**.

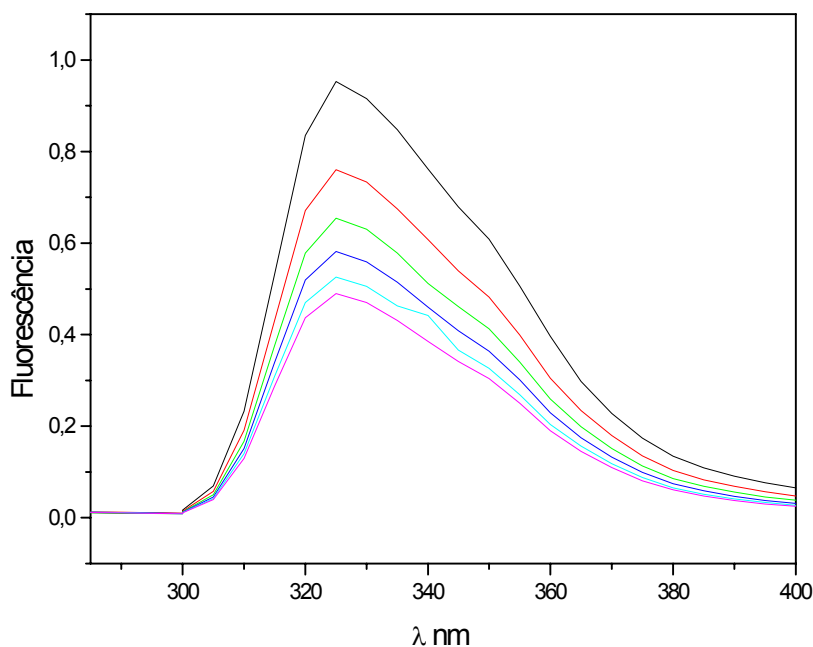


Figura 17. Espectro de emissão da fluorescência, de uma solução $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ de naftaleno solubilizado em SDS $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ contendo diferentes concentração de Pb(II) (—) 0 mol. L^{-1} ; (—) $4,82 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; (—) $9,65 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; (—) $1,44 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$; (—) $1,93 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$; (—) $2,40 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

V. 2. Determinação do limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os elementos Pb (II) e Ni (II)

A distribuição dos valores da intensidade da emissão da fluorescência de 10 brancos, isto é, soluções preparadas independentemente, contendo uma concentração de naftaleno 10^{-4} mol L⁻¹ e SDS 0,01 mol L⁻¹, na qual os analitos Pb(II) e Ni(II) não se encontravam presentes, sendo as intensidades de fluorescência das mesmas medidas em triplicata. Para calcular o limite de detecção, foram inicialmente calculados o valor médio do sinal do branco (F_0) e o desvio padrão a ele associado (S_B). Usando estes valores, foi possível definir um valor de limite de detecção (LD), que marca a fronteira entre a existência e a ausência de analito (IUPAC, 1976; Miller&Miller, 1993).

O limite de detecção (LD) de acordo à definição da IUPAC corresponde, neste método, ao valor dado por $LD = F_0 + 3,00 S_B$. Esta definição corresponde a um limite de confiança de 99,6 %, sendo que $F_0 = 1$ é a ordenada da reta para uma concentração do analito igual a zero.

Assim, os limites de detecção do Ni(II) e Pb(II) encontrados em meio micelar de SDS 0,01 mol L⁻¹ e naftaleno 10^{-4} mol L⁻¹ foram de $(1,26 \pm 0,20) \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o Ni(II) e $(4,34 \pm 0,20) \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para o Pb(II).

Para o cálculo do limite de quantificação (LQ) foi utilizada uma definição estabelecida internacionalmente (IUPAC, 1976; Miller&Miller, 1993):

$$LQ = F_0 + 10 S_B$$

Sendo que foi calculado utilizando o mesmo limite de confiança que no caso do LD e os valores encontrados foram de $(4,16 \pm 0,04) \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o Ni(II) e $(1,43 \pm 0,04) \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o Pb(II).

Cabe informar que para a determinação do Pb(II) através do “método da Ditizona” através da espectrofotometria (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998) que possui validação pela ASTM Standards o limite de detecção é de 1,0 µg Pb / 10 mL de solução, isto é, uma concentração de

aproximadamente $4,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Salienta-se que este método envolve etapas de extração com CHCl_3 onde as amostras são concentradas 10 ou mais vezes, de forma que as duas técnicas são comparáveis. Os resultados encontram-se na mesma ordem de grandeza daqueles encontrados utilizando o método clássico que usa eletrodo seletivo para determinar Pb(II) , e que resulta em valores de LD de $(2,44 \pm 0,30) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e de LQ de $(6,11 \pm 0,30) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

V. 3. Estudo de possíveis interferências relacionadas com a matriz dos adsorventes

A análise de interferências de sinal de fundo em função de possíveis impurezas nos adsorventes foi realizada pesando diversas massas dos mesmos e colocando o adsorvente em contato com uma solução tamponada de ácido acético $0,002 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,5. Após filtração, comparou-se o sinal da intensidade da fluorescência do naftaleno antes e após contato desta solução tampão com diferentes massas de sedimento (**Figura 18**), os resultados mostram que a sinal de intensidade da fluorescência do naftaleno não sofre mudança quando os íons trocáveis da alumina e sílica são liberados durante processo de agitação para a fase aquosa. Assim, não será necessário utilizar o método de calibração por adição de padrão para minimizar efeitos de interferentes relacionados com a matriz, sendo necessário apenas calibração externa para determinar quantitativamente os analitos.

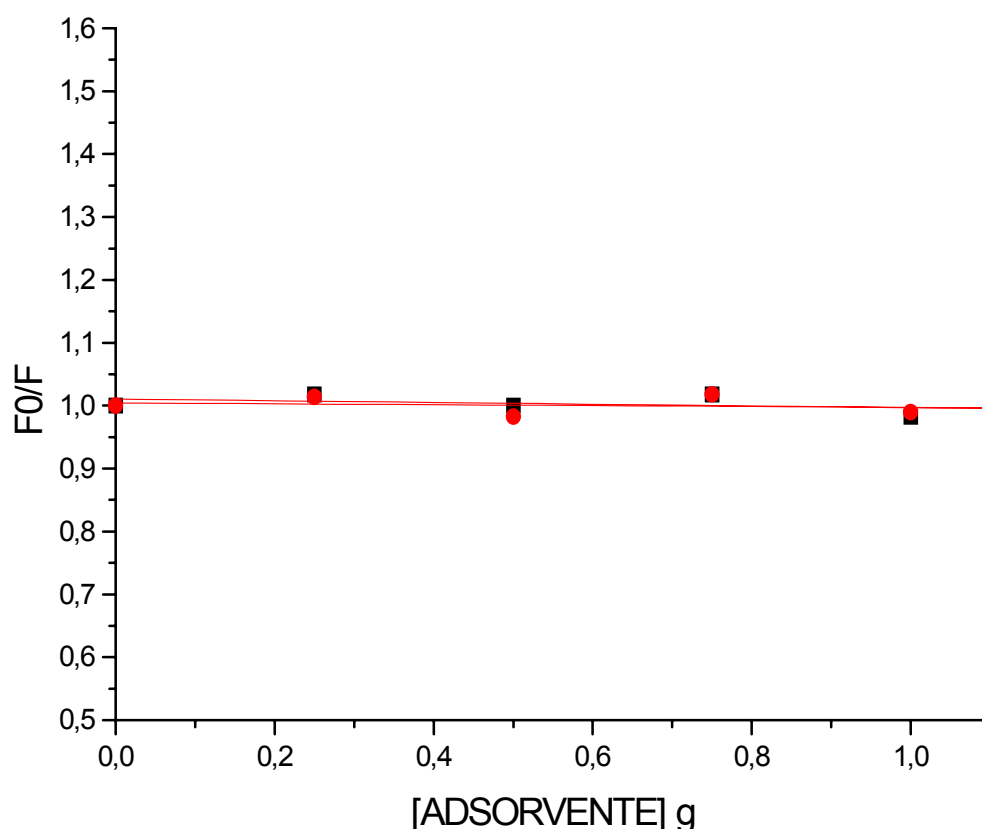


Figura 18. A Figura demonstra a razão do sinal da fluorescência do naftaleno solubilizado em uma solução tampão de acetato $0,025 \text{ mol. L}^{-1}$ na ausência dos sedimento e após agitação da solução em contato com diferentes massas de adsorvente (●) alumina; (■) sílica.

V. 4. Ensaios de Intra-calibração.

Foram realizados ensaios de intra-calibração de resultados usando outras técnicas analíticas disponíveis no laboratório. Foram selecionadas para este fim dois métodos já otimizados anteriormente, quais sejam, uma técnica eletroanalítica que utiliza eletrodos seletivos para Pb(II) , e um método colorimétrico que consiste na determinação do Cr(VI) através da reação com difenilcarbazida em solução ácida (Standard Methods, 1998). A **Tabela 4** mostra os resultados dos testes de intra-calibração para amostras de Pb(II) e Cr(VI) comparando diferentes

métodos. Os resultados são satisfatórios e mostram claramente que o método pode ser aplicado com confiança para casos semelhantes ao nosso.

Tabela 4- Resultado analítico obtidos para determinação de Pb(II) e Cr(VI) em amostras conhecidas usando diferentes técnicas como eletrodo seletivo, UV/Vis e o método de supressão da fluorescência em meio micelar.

[Pb(II)] mol. L ⁻¹	Eletrodo seletivo	Fluorescência
7,23 x 10 ⁻⁵	7,36 x 10 ⁻⁵ ±	6,76 x 10 ⁻⁵ ±
1,44 x 10 ⁻⁴	1,37 x 10 ⁻⁴ ±	1,63 x 10 ⁻⁴ ±
[Cr(VI)] mol.L ⁻¹	UV/VIS	Fluorescência
1,92 x 10 ⁻⁵	2,0 x 10 ⁻⁵ ±	1,86 x 10 ⁻⁵ ±
2,88 x 10 ⁻⁵	2,92 x 10 ⁻⁵ ±	3,01 x 10 ⁻⁵ ±

V. 5 Cinética da adsorção de Pb(II)

Existe uma rápida adsorção seguida de um patamar característico do equilíbrio de adsorção, que é atingindo em apenas 200 minutos. Este tempo de equilíbrio foi considerado para realizar as leituras de absorbância nos experimentos com alumina (Figura 19). Nos experimentos com sílica, e caolinita o equilíbrio de adsorção é praticamente instantâneo (Figura 20 e 21)

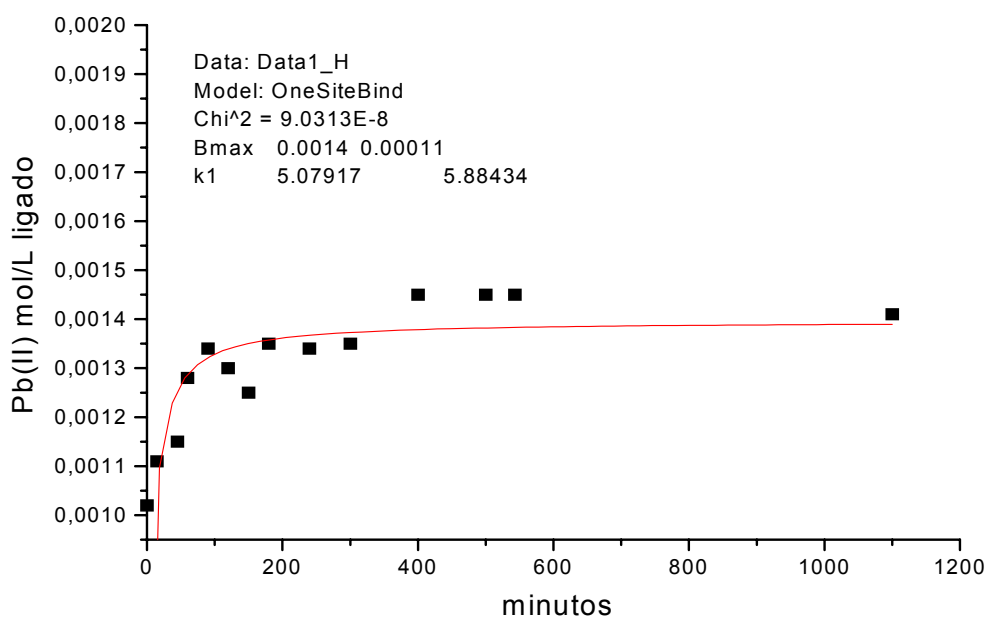


Figura 19. Cinética de adsorção de Pb(II) em alumina, utilizando 0,5 g de alumina 50 mL de solução $1,93 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb(II), tamponada em pH =5,5.

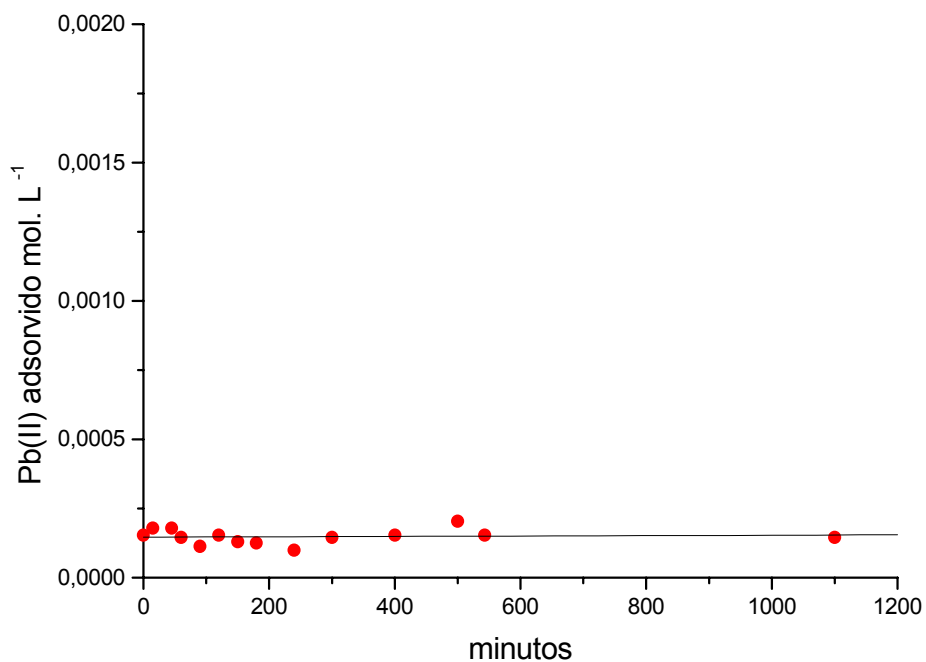


Figura 20. Cinética de adsorção de Pb(II) em sílica, utilizando 0,5 g de sílica em 50 mL de solução $1,93 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do metal tamponada em pH = 5,5 de acetato de sódio.

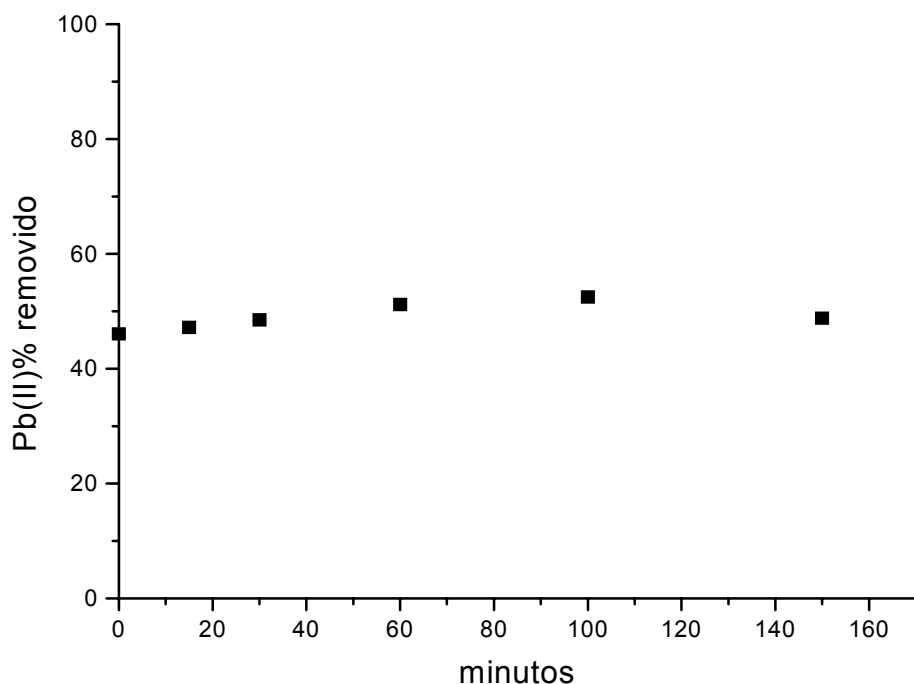


Figura 21. Cinética e adsorção de Pb(II) em caolinita utilizando 0,5 g de caolinita solução $3,86 \times 10^{-4}$ mol. L⁻¹ de metal em pH 5,5 de acetato de sódio 0,025 mol.L⁻¹

V.6. Efeito da quantidade de massa de sedimento caolinita, sílica e alumina na adsorção de Pb(II)

As **Figuras 22, 23 e 24** mostram remoção de chumbo de uma solução $3,86 \times 10^{-4}$ mol. L⁻¹ de Pb(II) quando esta é colocada em contato com diferente massas de adsorventes, a alumina apresenta maior afinidade por metais, demonstrando alta eficiência de remoção de cátions em solução, a adsorção de Pb(II) em sílica apresenta baixa eficiência aumenta linearmente com o aumento da quantidade de adsorvente devido ao maior numero de sítios disponíveis para ocorrer ligação com o metal, a adsorção de Pb(II) em caolinita foi intermediária aos obtidos com alumina e sílica gel, o valor intermediário pode ser atribuído a estrutura da caulinita ser formada por uma camada tetraédrica de sílica (46, 31 % em massa ver análise), ligada em uma camada octaédrica de alumina(38,90 % em massa ver análise)

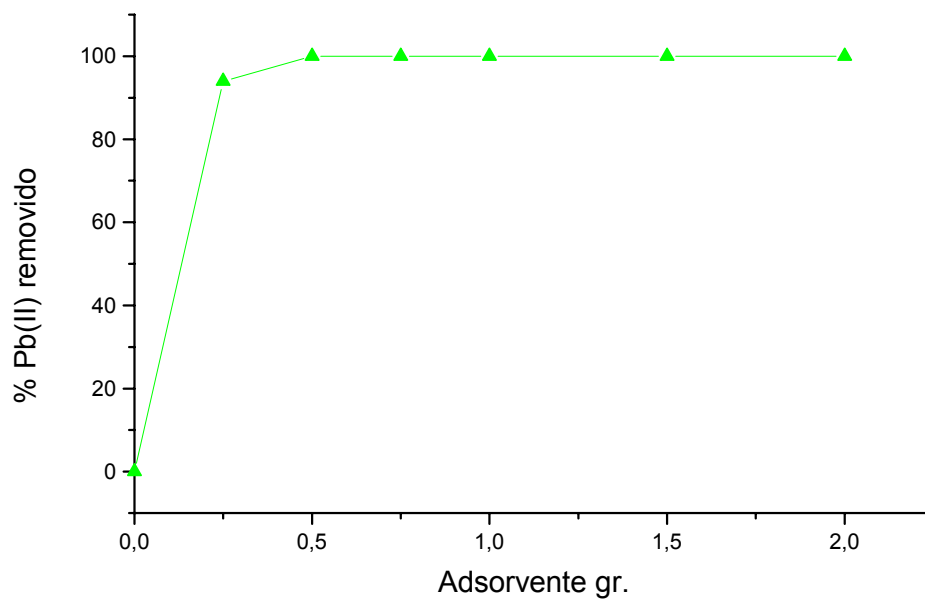


Figura 22. Remoção de Pb(II) em solução por diferentes massas de alumina. Concentração inicial de Pb(II) $3,86 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ em tampão de acetato de sódio pH 5,5 agitação durante 24 horas.

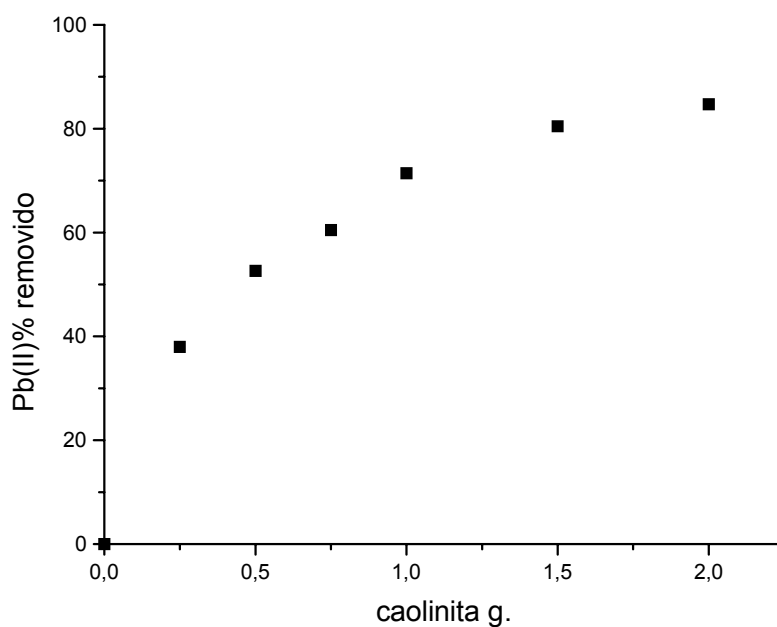


Figura 23. Efeito da quantidade de caolinita na remoção de Pb(II) de uma solução de Pb(II) $3,86 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ em tampão de acetato de sódio pH 5,5 agitação durante 24 horas.

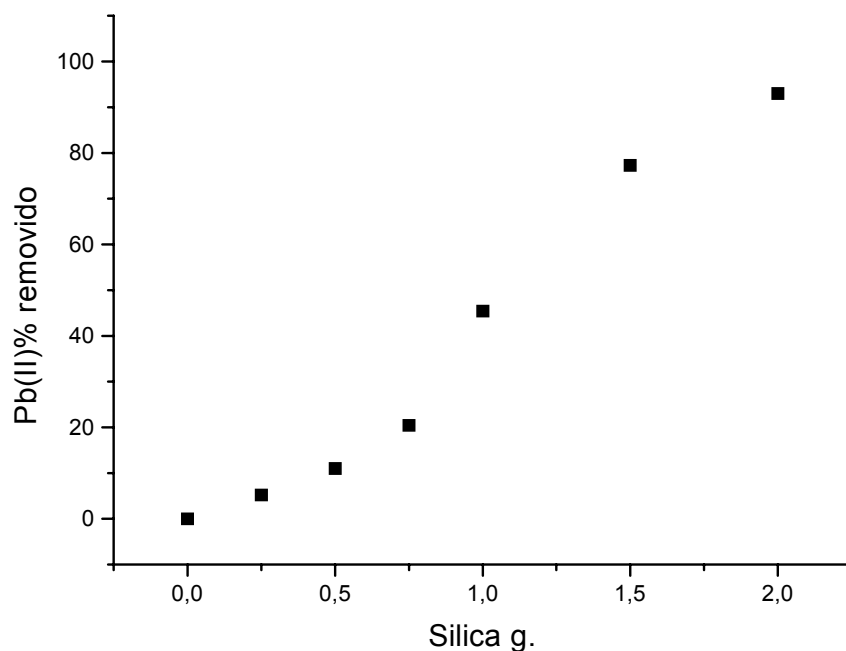


Figura 24. Efeito da quantidade de sílica na remoção de Pb(II) de uma solução de Pb(II) $3,86 \times 10^{-4}$ mol. L⁻¹ em tampão de acetato de sódio pH 5,5 agitação durante 24 horas.

V.7. Isotermas de adsorção de Pb(II) em alumina, sílica e caolinita

As isotermas de adsorção de Langmuir para estudo do equilíbrio de adsorção do Pb(II) na interface solução-adsorvente em pH= 5,5 de acetato de sódio 0,025 mol. L⁻¹ em diferentes adsorventes como alumina, sílica e caolinita estão representadas nas **Figuras (25, 26 e 27)**.

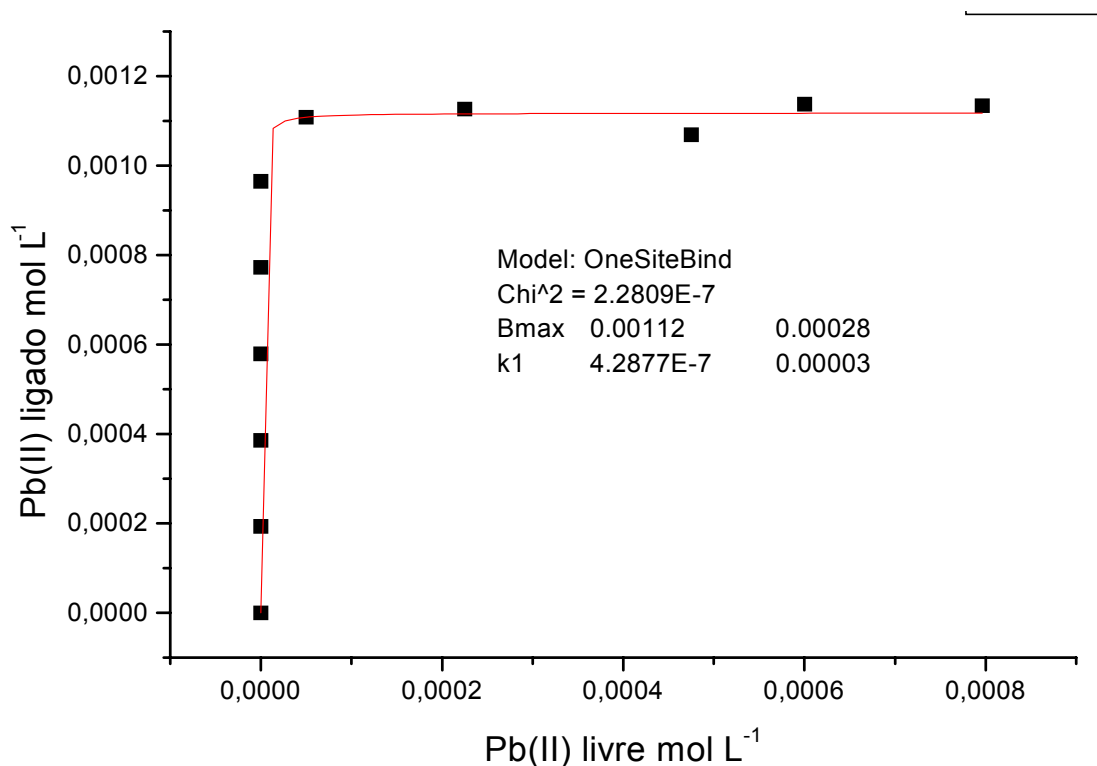


Figura 25. Isotherma de adsorção de Langmuir do Pb(II) em alumina pH 5,5 faixa de concentração de $1,93 \times 10^{-4}$ até $1,93 \times 10^{-3}$ tempo de agitação 24 horas.

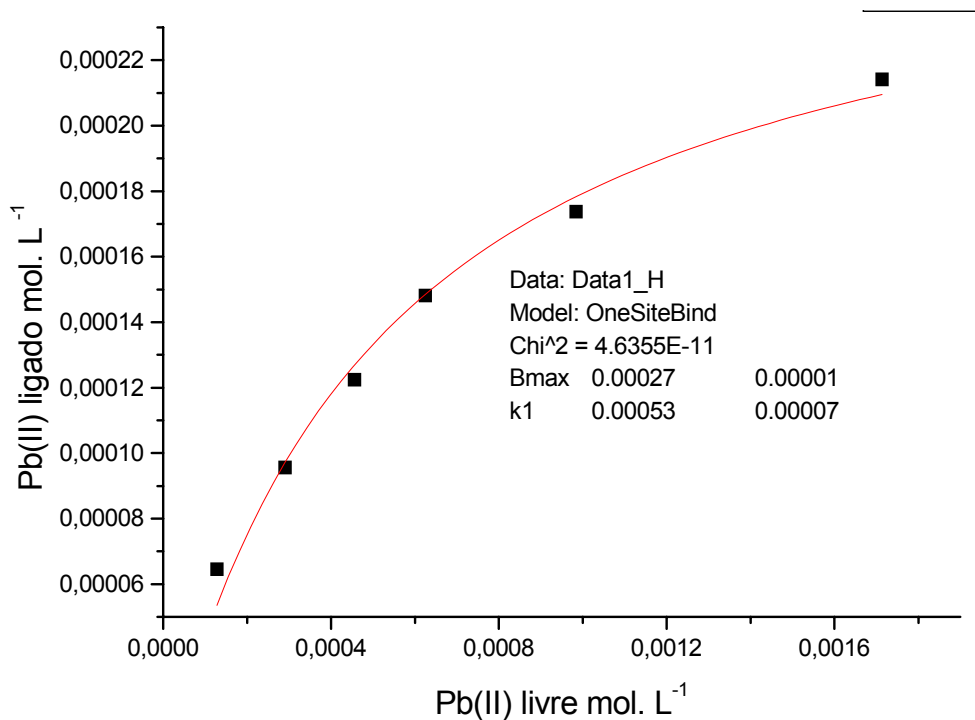


Figura 26. Isotherma de adsorção de Langmuir do Pb(II) em sílica gel em pH 5,5 faixa de concentração de $1,93 \times 10^{-4}$ até $1,93 \times 10^{-3}$ com tempo de agitação de 24 horas .

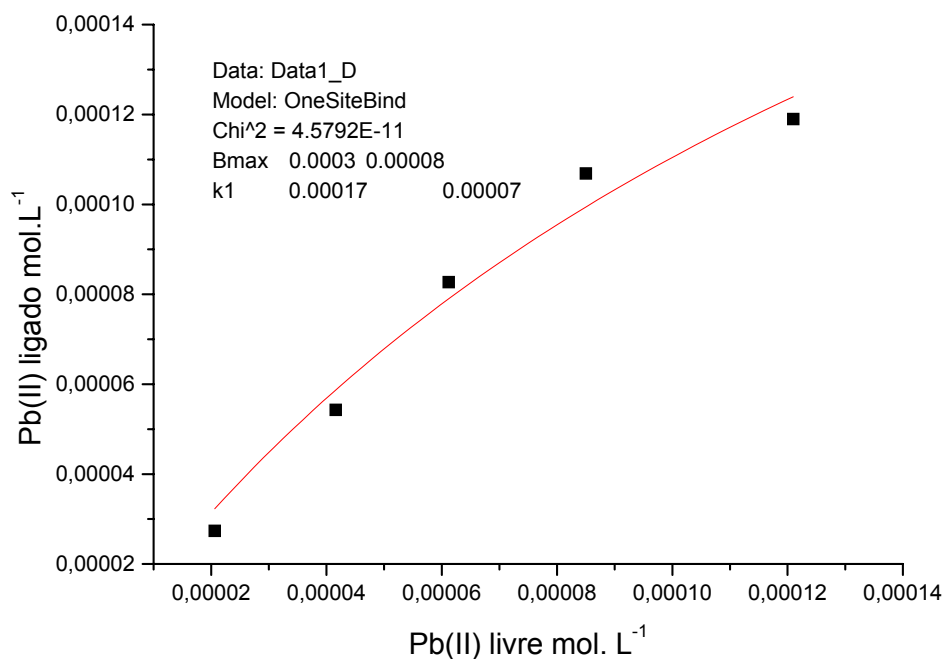


Figura 27. Isotherma de adsorção de Langmuir em caolinita em pH 5,5 de acetato de sódio 0,0225 mol. L⁻¹ faixa de concentração de 4,82 x 10⁻⁵ até 3,86 x 10⁻⁴ tempo de agitação de 24 horas

Os parâmetros das isothermas de Langmuir para remoção de Pb(II) em alúmina, sílica gel e caolinita estão expressos na Tabela 3 os resultados demonstram que a alúmina apresenta maior constante de equilíbrio de adsorção K_1 , que é uma medida da afinidade do Pb(II) pela superfície de uma determinada fase do sedimento (Benjamin & Leckie 1980; Takamoto et al. 2001).

Tabela 5. Parâmetros das isothermas de Langmuir calculados para a remoção de Pb(II) da solução tamponada com alúmina, sílica e caolinita.

Parâmetros de Langmuir		
Adsorvente	Bmax.g.Kg ⁻¹	$K_L = 1/K_1$ mol/L
Alumina	22	2,36 x 10 ⁶
Sílica gel	5,59	1,8 x 10 ³
Caulinita	3,10	5,8 x 10 ³

V.8. Dessorção do Pb(II) da alumina.

A **Figura 28** observa-se a claramente que a dessorção do Pb(II) é proporcional a quantidade de ácido cítrico no meio, a complexação entre o metal e o citrato retira aparentemente o Pb(II) ligado a superfície do sedimento que passa para a fase aquosa na forma complexada com o ácido, o estudo pode ajudar a entender a labilidade do metal entre a fase sedimentar e a fase líquida no meio ambiente e conseqüentemente a sua bio-disponibilidade, tendo em vista que altas quantidades de material orgânico como ácidos orgânico, fúlvicos e húmicos estão presentes na forma dissolvida no corpo das águas naturais servindo como agentes complexantes de metais, interferindo nos processos de sorção envolvendo metal e argilas.

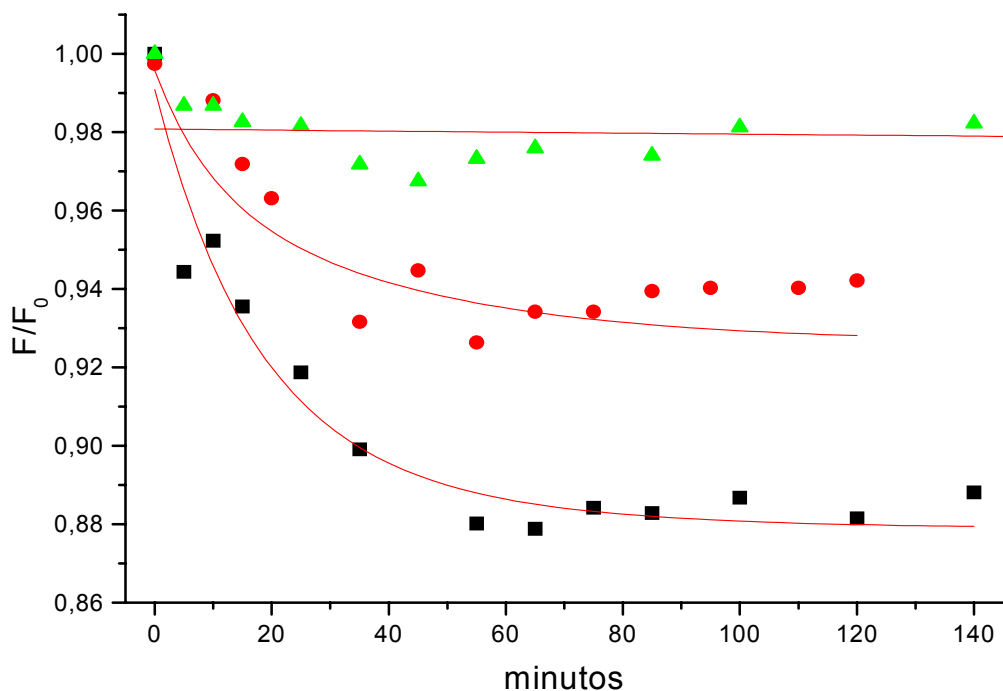


Figura 28. Dessorção do Pb(II) da superfície da alumina em diferentes concentrações de citrato pH= 5,5, (▲) 0,002 mol. L⁻¹ (●) 0,008 mol. L⁻¹ (■) 0,015 mol. L⁻¹

VI. CONCLUSÕES

Nos estudos envolvendo do fluorescência do naftaleno observou-se um aumento da intensidade de fluorescência quando a molécula de naftaleno esta solubilizada em meio micelar ,devido a diminuição da acessibilidade do supressor, este aumento do tempo de meia vida da fluorescência permitiu utilizar o naftaleno como um sensor fluorescente para investigar a presença de metais em solução, visto que a supressão da intensidade é proporcional a concentração do supressor.

A supressão da fluorescência, ou seja o encontro entre o supressor e o fluoróforo no estado excitado, é proporcional a concentração total de SDS, em altas de SDS quase não ocorre supressão pois o numero de micro-ambientes (micelas) é muito maior que o numero de molécula fluorescente, sendo menor a probabilidade do supressor e a molécula fluorescente estarem em um mesmo micro-ambiente, desta forma em maior quantidade de SDS maior é o numero de moléculas fluorescentes que não encontram o supressor.

O fenômeno de supressão como um método analítico para determinação de Pb(II) em amostras conhecidas demonstrou satisfatórios tanto para determinação de cátions como anions , os ensaios de intra-calibração demonstraram boa precisão e exatidão nas determinações de Pb(II) e Cr(VI) ainda o histograma de distribuição dos brancos apresentou boa reprodutibilidade, outras sondas fluorescentes, mistura de surfactantes podem ser testadas em trabalhos futuros para conseguir limite de detecção e quantificação menores.

Nos estudos de adsorção de Pb(II) nos sedimentos alumina, silica, e caolinita observa-se que em todos os casos os dados obtidos para a adsorção podem ser tratados adequadamente com o modelo de Langmuir mostrando um comportamento característico de adsorção em monocamada .

A afinidade por metais em solução alumina > caolinita > silica pode ser explicada de uma forma concreta analisado a concentração de alumina em massa da caolinita 46,31 % e 38,90 % de silica as relações de adsorção existentes entre os constituintes alumina e silica pode ser usada para prever o comportamento da adsorção de metal em argilas minerais, a afinidade sera maior em argilas onde a alumina corresponde ao componente majoritário do material.

Os resultados obtidos nos estudos de dessorção demonstram ser possível o acompanhamento de processos cinéticos de dessorção usando citrato e a técnica de fluorescência em meio micelar, estes estudos podem contribuir de forma mais significativa para o entendimento da labilidade do metal para a fase aquosa.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, W.A. **Physical chemistry of surfaces**. Califórnia: 5 ed., 1990, 777p.
- ALTIN, O. ; ÖZBELGE, H. O. ; DOGU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, p.130-140. 1998.
- ANGOVE, M.J.; JOHNSON, B.B.; WELLS, J.D. Adsorption of cadmium (II) on kaolinite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.126, p. 137-147, 1997.
- BENJAMIN, M. M.; LECKIE, J. O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxihydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**,v.79, n.1, p.209-221. 1980.
- BUNTON;C.A; NOME, F; QUINA, F.H E ROMSTED, L.S.Ion Binding and Reactivity at Charged Aqueous Interfaces **Accou. Research**, 24,1991, 357.
- CHOY, B.; REIBLE, D. D. **Diffusion Models of Environmental Transport**. USA: CRC Press., 1999. 183 p.
- ESCABI-PEREZ, J.R; NOME, F e FENDLER, J.H. **J. Am. Chem. Soc.** ,99 1977, 7749.
- FENDLER J. H. **Membrane Minetic Chemistry**, Willey New York 1982
- FIEDLER, H. D. **Método común de extracciones secuenciales de metales en sedimentos: estudio sobre la preparación de un material de referencia certificado**. Tesis Doctoral- microfityxades nº 2656. Publicacions Universitat de Barcelona. U. B. Departament de Química Analítica. Espanha. 1995. 283 p.
- FIEDLER, H.D.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO,R.; *et al.* Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using extraction. **Analyst**, n 119, p. 1109-1114, 1994.
- FIEDLER, H.D.; WESTRUP, J.L.; PAVEI, A.D.; CHAGAS, C.U; NOME, F. CD (II) Complex Formation in the Presence of Aqueous Micellar Solutions. Application to Adsorption of Cd(II) in Clay Particles. Submetido em Fev. de 2003 à revista Colloids and Surfaces A: **Physicochemical and Engineering Aspects**.

- FRITZEN, M. B. **Adsorção de Cr (III) e cromato na interface água-minerais sedimentários. Efeito das condições de reação e modelo de adsorção.** Dissertação de Mestrado Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, Florianópolis, SC, 2002.
- HARRISON, R.; MORA, S. **Introductory chemistry for the environmental sciences**, 2 ed., p. 133-147, 1996.
- HARVEY, C.F.; SWARTZ, C.H.; BADRUZZAMAN, A.B.M. et all. Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh. **Science**, v. 298, p.1602-1606, 2002.
- HINZE, W.L.; MITTA K.L. **Solution Chemistry of Surfactants**, vol.1, Plenum Press, New York. 1979. 79-127.
- LOKOWICZ J.R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy** Plenum Press New York 1983.
- MANAHAN, S. **Environmental Chemistry**. 6th ed. CRC Press. 1994. 811 p.
- McBRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of Soils**. Oxford University Press, 1994, 406 p.
- NELSON, Y.M.; THAMPY, R.J.; MOTELIN, G.K.; RAINI, J.A.; DI SANTE C.J.; LION, L.W. Model for trace metals exposure in filter-feeding flamingos at alkaline rift valley lake, Kenya. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.17, n.11, p.2302-2309, 1998.
- MASON, B. **Princípios da Geoquímica**. São Paulo: Polígono, 1971.
- N.J TURRO; GRATZEL M.; BRAUN A.M. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 19 1980 675.
- NOME, R. A.; MENDIGUCHÍA-MARTINEZ, C.; NOME, F.; FIEDLER, H. D. Theoretical Framework for the Distribution of Trace Metals Among the Operationally Defined Speciation Phases of a Sediment. **Environmental Toxicology and Chemistry**. Vol. 20, No 4, pp. 693-697, 2001.
- QUEVAUVILLER, Ph.; RAURET, G.; URE, A. M. ; RUBIO, R.; LOPEZ-SANCHEZ, J. F.; FIEDLER, H. D. e MUNTAU, H. Preparation of candidate certified reference materials for the quality control of EDTA and acetic acid-extractable trace metal determinations in sewage sludge-amended soil and terra rossa soil. **Microchim. Acta** 120, p.289-300, 1995

- QUEVAUVILLER, Ph. ; RAURET, G. ; MUNTAU, H. ; URE, A. M. ; RUBIO, R. ; LOPEZ- SANCHEZ, J. F. ; FIEDLER, H. D. ; GRIEPINK, B. Evaluation of a sequential extraction procedure for determination of extractable metal contents in sediments.” **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 349, p.808-814, 1994.
- RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Instituto de Química – USP, 1979.125 p.
- SALOMONS, W.; FÖRSTER, U. **Metals in the Hydrocyclo**. Springer-er-Verlag, Berlin, Germany, 1984.
- SCHUKIN, E. D.; PERTSOV, A.V.; AMÉLINA, E. A. **Química Coloidal**. Ed. Mir Moscú, 1988. 383 p.
- SERKIZ, S. M.; ALLISON, J.; MYERS, J.J. Modeling Metal Speciation at the Solid-Liquid Interface Using the USEPA’s MINTEQA2 Model. Environmental Sciences in the 21 st Century: Paradigms, Opportunities, and Challenges. Nashville, 12-16 Nov. , USA, 2000.
- SOLARI, J.A.; FIEDLER H. D.; SCHNEIDER, C.L. Modeling of distribution of trace elements in coal. **Fuel**, v.68, p. 536-539. 1989.
- STUMM,W.;MORGAN,J. **Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters**. 3 ed., Ed. John Wiley & Sons, 1996 583 p.
- STUMM,W.(ed) **Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface**. Ed. John Wiley & Sons, 1987, 520p.
- STUMM, W.; MORGAN, J. **Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water**. Ed. John Wiley & Sons, 1970. 583 p.
- TAKAMOTO, D. Y.; AYDIL, E.; ZASADZINSKI, J.A.; IVANOVA, A. T.; SCHWARTZ, D.K. YANG, T. CREMER, P.S. Sattle Ordering in Langmuir-Blodgett Films. **Science**, Vol. 293, No 5533, p.1292-1295, 2001.
- TESSIER, A. & TURNER, D.R. **Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems**. V. 3. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, p. 679, 1995.
- TESSIER,A.; CAMPBELL, P.G.C; BISSON,M.; Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particule Trace metals.**Anal. Chemistry** v. 51, p.844-851, 1979.

URE, A.M.; Muntau, H. Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. **Analyst**, v.119,p.1109-114, 1994.

VARGAS, L.V.;SOUZA,A.J.;NOME F.;FIEDLER, H.D. Determinação de Pb(II) e Ni(II) por Espectrofluorimetria na Presença de Surfactantes. **Reunião Anual da SBQ**,maio de 2003

WILLARD.H.L.; MERRIT, Jr.; DEAN J. **Análise Instrumental** 2^a ed. Fundação Colouste Gulbenkian Lisboa 1974 986 p.

.

